

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки 16.04.01 «Техническая физика»  
 Отделение школы (НОЦ) Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Кальций-фосфатные мишени для ВЧ-магнетронного осаждения биосовместимых покрытий

УДК 621.359:621.385.64:621.793

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Болат-оол А.А.		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав.лаб. ФНБ ИФПМ СО РАН	Шаркеев Ю.П.	д.ф-м.н., профессор		

Консультанты

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
М.н.с. лаб. ФНБ ИФПМ СО РАН	Просолов К.А.	аспирант НИ ТПУ		
Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Главный специалист ЛФНБ ИФПМ СО РАН	Белявская О.А.			

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Кашук И.В.	к.т.н, доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООТД	Сечин А.А.	к.т.н		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель НОЦ Б.П. Вейнберга	Кривобоков В.П.	д.ф-м.н., профессор		

**Результаты обучения магистров  
направления 16.04.01 «Техническая физика»  
(профиль «Пучковые и плазменные технологии»)**

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
<b>P1</b>	Демонстрировать и использовать теоретические и практические знания фундаментальных и прикладных наук, составляющих основу современной технической физики, вскрывать физическую сущность проблем, возникающих при проектировании и реализации радиационных и плазменных технологий.	Требования ФГОС (ОПК-2, ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012
<b>P2</b>	Профессионально эксплуатировать современное научное и технологическое оборудование и приборы в процессе создания и реализации радиационных и плазменных технологий	Требования ФГОС (ОПК-1). СУОС ТПУ (УК 2, УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035, 29.008
<b>P3</b>	Заниматься научно-исследовательской деятельностью в различных отраслях технической физики, связанных с современными радиационными и пучково-плазменными технологиями, критически анализировать современные проблемы, ставить задачи и разрабатывать программу исследований, выбирать адекватные методы решения задач, интерпретировать, представлять и применять полученные результаты	Требования ФГОС (ОПК-5, ОПК-7, ПК-5, ПК-8). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035, 29.008
<b>P4</b>	Самостоятельно выполнять физико-технические научные исследования для прогнозирования результатов воздействия различных радиационных и плазменных потоков на вещество, а также оптимизации параметров радиационных и пучково-плазменных технологий, с использованием современных физико-математических методов, стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств.	Требования ФГОС (ОПК-6, ПК-6, 7). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> ( 2.1, 2.2, 2.3, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035
<b>P5</b>	Разрабатывать и оптимизировать современные пучковые и плазменные технологии с учётом экономических и экологических требований, проводить наладку и испытания технологических установок и аналитического оборудования, решать прикладные инженерно-технические и технико-экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ.	Требования ФГОС (ПК-12,13,14). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> ( 4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035, 29.008
<b>P6</b>	Участвовать в проектно-конструкторской деятельности, формулировать технические задания, составлять техническую документацию, разрабатывать и использовать средства автоматизации, анализировать варианты проектных, конструкторских и технологических решений, разрабатывать проекты и проектную документацию для создания оборудования, реализующего пучковые и плазменные технологии.	Требования ФГОС (ПК-15, 16). СУОС ТПУ (УК 2, УК3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011
<b>P7</b>	Заниматься научно-педагогической деятельностью в области технической физики, участвовать в разработке программ учебных дисциплин, проводить учебные занятия, обеспечивать практическую и научно-исследовательскую работу обучающихся, применять и разрабатывать новые образовательные технологии	Требования ФГОС (ПК-9, 10, 11). СУОС ТПУ (УК 1, УК3, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> ( 4.7). Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
		и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 01.004
<b>P8</b>	Владеть приёмами и методами работы с персоналом, находить оптимальные решения при реализации технологий и создании продукции, управлять программами освоения новой продукции и технологий.	Требования ФГОС (ОПК-3). СУОС ТПУ (УК 1, УК3). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7). Критерий 5 (п. 2.4) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 01.004
<b>P9</b>	Анализировать и систематизировать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области радиационных и пучково-плазменных технологий, внедрять новые наукоёмкие технологии, готовить документы по защите интеллектуальной собственности, разрабатывать планы и программы организации инновационной деятельности, осуществлять технико-экономическое обоснование инновационных проектов.	Требования ФГОС (ПК-5). СУОС ТПУ (УК 1, УК2). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035
<b>P10</b>	Развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, в течение всей жизни самостоятельно обучаться новым методам исследований, пополнять свои знания в области современной технической физики и смежных наук, расширять и углублять своё научное мировоззрение.	СУОС ТПУ (УК 6). Критерий 5 (п. 2.6) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
<b>P11</b>	Активно общаться в научной, производственной и социально-общественной сферах деятельности, свободно и грамотно пользоваться русским и иностранными языками как средством делового общения	Требования ФГОС (ОПК - 7). СУОС ТПУ (УК4, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 3.3). Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
<b>P12</b>	Участвовать в организации научно-исследовательских и научно-производственных работ, проявлять инициативу, брать на себя всю полноту ответственности, уметь находить творческие, нестандартные решения профессиональных и социальных задач.	Требования ФГОС (ОПК,3 ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
Направление подготовки (специальность) 16.04.01 «Техническая физика»  
Отделение школы (НОЦ) Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

УТВЕРЖДАЮ:  
Руководитель ООП

\_\_\_\_\_  
(Подпись)      (Дата)      (Ф.И.О.)

### ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ81	Болат-оол Анне Андрияновне

Тема работы:

Кальций-фосфатные мишени для ВЧ-магнетронного осаждения биосовместимых покрытий

Утверждена приказом директора (дата, номер)

52-46/с от 21.02.2020 г

Срок сдачи студентом выполненной работы:

8.06.2020

### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

#### Исходные данные к работе

*(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).*

Объектом исследования являются кальцийфосфатные мишени из чистого гидроксиапатита, медь- и цинк-замещенных гидроксиапатитов и получаемые с помощью их распыления на вакуумной магнетронной установке биопокртия. Материал подложек: титановые сплавы Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb.

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Анализ литературных источников по существующим металлам и сплавам, используемых в медицине, и методам получения антибактериальных кальций фосфатных покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления;</p> <p>изготовление мишеней из порошков фосфатов кальция с замещениями Zn и Cu;</p> <p>исследование по выбору рабочего режима спекания мишеней;</p> <p>формирование кальцийфосфатных биопокровов на основе гидроксиапатита методом ВЧ-магнетронного распыления на подложках из сплавов Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb;</p> <p>экспериментальное исследование свойств полученных мишеней и биопокровов;</p> <p>раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»;</p> <p>раздел «Социальная ответственность»</p>
<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Кальций-фосфатные мишени для ВЧ-магнетронного осаждения биосовместимых покрытий;</li> <li>2. Актуальность;</li> <li>3. Цель и задачи исследования;</li> <li>4. Изготовление мишени;</li> <li>5. Материалы и методы исследования;</li> <li>6. Выбор рабочего режима спекания;</li> <li>7. Микротвердость мишеней;</li> <li>8. Элементный состав мишеней;</li> <li>9. Фазовый состав мишеней;</li> <li>10. Защищаемое положение;</li> <li>11. ВЧ-магнетронные биопокровы;</li> <li>12. Фазовый состав биопокровов;</li> <li>13. Фазовый состав биопокровов после отжига;</li> <li>14. Выводы;</li> <li>15. Список опубликованных работ.</li> </ol>
<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b></p>	
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Доцент отделения социально-гуманитарных наук Кащук Ирина Вадимовна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Ассистент отделения общетехнических дисциплин Сечин Андрей Александрович</p>
<p>Приложение Б</p>	<p>Старший преподаватель отделения иностранных языков Уяткина Янина Викторовна</p>

<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>
Обзор литературы, экспериментальные методы исследования, результаты исследования, заключение

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	21.02.2020
---	------------

**Задание выдал руководитель / консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав.лаб. ФНБ ИФПМ СО РАН	Шаркеев Ю.П.	д.ф-м.н., профессор		
М.н.с. лаб. ФНБ ИФПМ СО РАН	Просолов К.А.	аспирант НИ ТПУ		
Главный специалист лаб. ФНБ ИФПМ СО РАН	Белявская О.А.			

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Болат-оол Анна Андрияновна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ81	Болат-оол Анне Андрияновне

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	НОЦ Б.П.Вейнберга
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	16.04.01 «Техническая физика»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска. Тарифные ставки исполнителей определены соответствующими документами, утвержденными в ИФПМ СО РАН.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды 30 %

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. Анализ конкурентных технических решений (НИ)	Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ
2. Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)	Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования.
3. Составление бюджета инженерного проекта (НИ)	Расчет бюджетной стоимости НИ по разработке стенда
4. Оценка ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности (НИ)	Интегральный финансовый показатель. Интегральный показатель ресурсоэффективности. Интегральный показатель эффективности.

**Перечень графического материала** (с точным указанием обязательных чертежей)

1. Оценка конкурентоспособности НИ
2. Матрица SWOT
3. Диаграмма Ганта
4. Бюджет НИ
5. Основные показатели эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кашук Ирина Вадимовна	к.т.н, доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Болат-оол Анна Андрияновна		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ81	Болат-оол Анне Андрияновне

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	16.04.01 «Техническая физика»

Тема ВКР:

Кальций-фосфатные мишени для ВЧ-магнетронного осаждения биосовместимых покрытий	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p>Объект исследования: кальцийфосфатные мишени и получаемые с помощью их распыления на установке магнетронного распыления биопокртия.</p> <p>Область применения: медицинское материаловедение – травматология, ортопедия, дентальная имплантатология.</p> <p>Рабочее место: корпус №2 института физики прочности и материаловедения СО РАН.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<p>Нормативные документы по правовым нормам трудового законодательства:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 №197-ФЗ (ред. от 16.12.2019).</li> </ul> <p>Нормативные документы по организационным мероприятиям при компоновке рабочей зоны:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.</li> <li>- ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.</li> </ul>
<b>2. Производственная безопасность:</b> <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<p>Вредные и опасные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- микроклимат производственных помещений;</li> <li>- шум на рабочем месте;</li> <li>- освещенность рабочей зоны;</li> <li>- электромагнитное излучение.</li> </ul>
<b>3. Экологическая безопасность:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Область воздействия на атмосферу: газообразные отходы, загрязняющие атмосферу помещения – естественные выделения – пары спирта и бензина, с помощью которых происходит отмывка титановых образцов после шлифования и полировки, бытовая пыль, электрическая и тепловая энергия;</li> <li>– на гидросферу: отходы, образующиеся в процессе отмывки образцов, в процессе влажной уборки помещения лаборатории, при пользовании водопроводом;</li> </ul>



	– на литосферу: отходы бумаги , отработанные ткани, пустая пластиковая тара из-под бензина и пластиковые пакеты для хранения исходных порошков, отработанные люминесцентные лампы, офисная техника, комплектующие и запчасти, утратившие в результате износа потребительские свойства.
<b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b>	– Возможные ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения: землетрясение, пожар, отключение света, удар током, террористические действия, диверсия – Наиболее типичные ЧС: возникновение пожара и электропоражение.

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения общетехнических дисциплин	Сечин Андрей Александрович	К.Т.Н		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Болат-оол Анна Андрияновна		

## Реферат

Выпускная квалификационная работа 129 с., 19 рис., 28 табл., 101 источник, 2 приложения.

Ключевые слова: кальцийфосфатная мишень, кальцийфосфатное биопокрытие, гидроксиапатит, медь-замещенный гидроксиапатит, цинк-замещенный гидроксиапатит, титановые сплавы Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb, высокочастотное магнетронное распыление, спекание.

Объектом исследования являются кальцийфосфатные мишени из чистого гидроксиапатита, медь- и цинк-замещенных гидроксиапатитов и получаемые с помощью их распыления на вакуумной магнетронной установке биопокрытия.

Цель работы – разработка процесса изготовления кальцийфосфатных мишеней с заданными элементным и фазовым составами и необходимыми физико-механическими свойствами для осаждения высокочастотных магнетронных биосовместимых покрытий.

В процессе работы проводилось формирование и высокотемпературное спекание кальцийфосфатных мишеней, осаждение кальцийфосфатных биопокровтий методом высокочастотного магнетронного распыления, исследование элементного и фазового составов мишеней и покрытий, измерение микротвердости мишеней и толщины покрытий, исследование микроструктуры покрытий.

В результате исследования выявлено, что порошки чистого гидроксиапатита, медь- и цинк-замещенных гидроксиапатитов с удельной поверхностью в диапазоне 40-60 м<sup>2</sup>/г являются предпочтительными для изготовления мишеней с низкой пористостью и высокими значениями микротвердости и плотности, необходимыми для осаждения высокочастотных магнетронных кальцийфосфатных покрытий. Спекание мишеней необходимо проводить в воздушной атмосфере с максимальной температурой 1000 °С.

## **Обозначения и сокращения**

СаР – кальцийфосфат (-ный);

ГА – гидроксиапатит (-ов);

Zn-ГА – цинк-замещенный гидроксиапатит;

Cu-ГА – медь-замещенный гидроксиапатит;

ВЧ – высокочастотное.

## Оглавление

Введение.....	15
1 Материалы, применяемые в медицине .....	18
1.1 Основные требования к материалам медицинского назначения.....	18
1.2 Металлы и сплавы, используемые в медицине .....	19
1.3 Биопокрытия на основе фосфатов кальция.....	22
1.3.1 Гидроксиапатит и его замещения.....	23
1.4 Методы нанесения покрытий .....	26
1.4.1 Плазменное напыление.....	26
1.4.2 Микродуговое оксидирование .....	28
1.4.3 Золь-гель метод .....	29
1.4.4 ВЧ-магнетронное распыление .....	30
1.5 Формирование мишеней на основе гидроксиапатита.....	34
2 Экспериментальные методы исследования.....	37
2.1 Изготовление мишеней .....	37
2.2 Подготовка образцов для нанесения покрытий методом ВЧ- магнетронного распыления.....	39
2.3 Формирование покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления.....	39
2.4 Методы исследования .....	41
2.4.1 Элементный анализ мишеней и покрытий .....	41
2.4.2 Рентгенофазовый анализ мишеней и покрытий.....	42
2.4.3 Измерение микротвердости мишеней.....	43
2.4.4 Измерение толщины и исследование микроструктуры покрытий методом просвечивающей электронной микроскопии .....	44
3 Кальцийфосфатные мишени и ВЧ-магнетронные покрытия .....	45
3.1 Мишени для ВЧ-магнетронного распыления на основе гидроксиапатита.....	45
3.1.1 Выбор рабочего режима спекания мишеней .....	45
3.1.2. Микротвердость мишеней.....	49

3.1.3	Элементный состав мишеней.....	50
3.1.4	Фазовый состав мишеней .....	52
3.2	Структура и свойства кальцийфосфатных покрытий .....	54
3.2.1	Толщина и элементный состав покрытий.....	54
3.2.2	Микроструктура покрытий в поперечном сечении .....	57
3.2.3	Фазовый состав покрытий.....	58
4	Финансовый менеджмент.....	62
4.1	Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научного исследования с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения .....	63
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования .....	63
4.1.2	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	63
4.1.3	SWOT-анализ .....	65
4.2	Планирование научно-исследовательских работ .....	67
4.2.1	Структура работ в рамках научного исследования .....	67
4.2.2	Определение трудоемкости выполнения работ .....	68
4.2.3	Разработка графика проведения исследования.....	69
4.3	Бюджет научного исследования.....	73
4.3.1	Расчет материальных затрат НТИ .....	73
4.3.2	Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ ...	74
4.3.3	Основная заработная плата .....	76
4.3.4	Дополнительная заработная плата .....	77
4.3.5	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) .....	78
4.3.6	Накладные расходы.....	78
4.3.7	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта .....	79
4.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования..	79
5	Социальная ответственность .....	84

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	84
5.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства .....	84
5.1.2 Эргономические требования к рабочей зоне .....	85
5.2 Производственная безопасность .....	87
5.3 Анализ опасных и вредных производственных факторов .....	88
5.3.1 Микроклимат производственных помещений .....	88
5.3.2 Шум на рабочем месте .....	90
5.3.3 Освещенность рабочей зоны .....	91
5.3.4 Электромагнитное излучение .....	92
5.4 Организационные мероприятия по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов .....	93
5.5 Экологическая безопасность .....	95
5.6 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	97
Заключение .....	101
Список научных публикаций .....	104
Список использованных литературных источников .....	105
Приложение А .....	116
Приложение Б .....	117

## Введение

Важной задачей современного здравоохранения является эффективное предотвращение бактериальных инфекций, сопровождающих операции имплантации. Возможным способом снижения риска развития послеоперационных осложнений из-за бактериальных инфекций является модификация поверхностей имплантатов покрытиями с антибактериальным действием. Задача по формированию на имплантате антибактериальных покрытий, которые имели бы высокую прочность и достаточную для эксплуатации в условиях механических нагрузок адгезию, является актуальной в области медицинского материаловедения. Что более важно, покрытия должны быть биосовместимыми и биоактивными, поддерживать рост костей и их ускоренное заживление. Таким требованиям удовлетворяют биопокрытия из фосфатов кальция (СаР).

СаР биоматериалы на основе гидроксиапатита (ГА) широко используются в имплантологии благодаря тому, что их элементный состав близок к минеральной составляющей костной ткани. Значительный интерес представляет производство и нанесение СаР биопокровтий на основе ГА с частичным замещением в структуре катионов  $\text{Ca}^{+2}$  на катионы других металлов, так как замещения в структуре ГА существенно изменяют его физико-химические и биологические свойства, в том числе приводят к улучшению биосовместимости. Существуют различные ионы металлов, которые можно использовать для синтеза замещенных гидроксиапатитов, особый интерес среди которых представляют Zn и Cu. Установлено, что ионы этих металлов способствуют процессам остеогенеза при использовании в определенных концентрациях. Они также интересны с точки зрения их антибактериальных свойств, которые могут быть полезны для профилактики бактериальной инфекции периимплантита – воспаления тканей вокруг установленного ранее имплантата [1]. При замещении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в решетке ГА путем манипулирования параметрами осаждения

возможно адаптировать свойства покрытий, такие как биологическая активность и антибактериальный эффект [2].

Высокочастотное (ВЧ) магнетронное распыление является одним из широко применяющихся методов нанесения КФ покрытий на поверхность имплантатов. Метод позволяет достичь высокую адгезионную прочность покрытия к подложке, позволяет контролировать морфологию и свойства CaP покрытий в достаточно широком диапазоне, что является важными характеристиками материалов для имплантатов, так как их поверхность подвергается значительным механическим нагрузкам во время имплантации.

Для образования CaP покрытий с помощью ВЧ-магнетронного распыления необходимы мишени, форма и размер которых зависят от типа распылительной системы и могут быть изменены в соответствии с техническими требованиями. Для формирования покрытий с помощью вакуумной установки, которая использовалась в данной работе, необходимо было изготовить однородную мишень в виде тонкого плоского керамического диска толщиной 3-4 мм и сравнительно большого диаметра ~ 110 мм без видимых пор и дефектов. Кроме того, необходимо учитывать тот факт, что CaP являются довольно хрупкими материалами, а мишень должна обладать высокими значениями микротвердости и плотности, достаточными для закрепления ее на катоде.

Процесс изготовления мишени состоит из двух основных этапов: формирование мишени из соответствующего порошкового материала и спекание. Формирование мишени представляет собой изготовление пресспорошка (увлажненная масса, состоящая из пластификатора и исходного порошка заданного химического состава) с последующим горячим или холодным прессованием в пресс-формах под давлением. Спекание – это процесс уплотнения и соединения частиц порошка под воздействием высоких температур, вследствие которых происходит образование монолитного изделия и его упрочнение. Известно, что основное влияние на свойства однофазной керамики в основном связано с уплотнением материалов, при



котором уровень пористости значительно снижается [3]. Выбор режимов спекания для ГА керамики ограничен возможной потерей гидроксильных групп и разрушением материала при высоких температурах. ГА могут подвергаться разложению на оксид кальция, трикальцийфосфат, тетракальцийфосфат до образования оксида фосфора  $P_2O_5$  при спекании в вакууме. Также известно, что увеличение размера частиц порошка ГА, используемых на стадии формирования мишени, приводит к значительному увеличению температуры начала интенсивной усадки при спекании и может влиять на свойства спеченной мишени.

В связи с этим, целью данной работы явилось разработка процесса изготовления кальцийфосфатных мишеней с заданными элементным и фазовым составами и необходимыми физико-механическими свойствами для осаждения ВЧ-магнетронных покрытий.

Достижение цели потребовало решения следующих задач.

1) Изготовить мишени из порошков фосфатов кальция с замещениями Zn и Cu. Исследовать удельную поверхность исходных порошков, элементный и фазовый состав спеченных мишеней и их микротвердость.

2) Выполнить исследования по выбору рабочего режима спекания мишеней с заданными значениями элементного и фазового состава и физико-механическими свойствами, достаточными для эксплуатации в цикле ВЧ-магнетронного распыления.

3) Сформировать покрытия на основе ГА методом ВЧ-магнетронного распыления на подложках из сплавов Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb.

4) Определить толщину, исследовать элементный, фазовый состав и структуру ГА покрытий на подложках из сплавов Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb.

## **1 Материалы, применяемые в медицине**

### **1.1 Основные требования к материалам медицинского назначения**

В настоящее время материаловедение играет решающую роль во многих аспектах биомедицинской науки и техники. Современные биомедицинские материалы делятся на три основные категории [4]:

- биорезорбируемые – материалы, используемые за счет их устойчивости к разрушению в биологической среде, поддерживающие механическую целостность до тех пор, пока ткань не восстановит свою собственную стабильность, после чего материалы поглощаются организмом;
- биоактивные – способные имитировать реакцию живой системы, создавая прочную связь между имплантатом и костной тканью;
- и материалы, являющиеся одновременно биоактивными и биodeградируемыми – способными разлагаться до безвредных продуктов при имплантации в организм – и вызывающие специфические клеточные реакции на молекулярном уровне.

Поэтому выбор материалов для медицины проводят, исходя из их биологической совместимости – способности материала действовать гармонично и согласованно при нахождении в контакте с организмом, не вызывая каких-либо нежелательных эффектов, осложнений и заболеваний; биоактивности и набора необходимых физических свойств (неподходящая форма, шероховатость, отсутствие достаточной гибкости и устойчивости к коррозии) согласно ГОСТам [5-7] для каждого отдельного медицинского применения.

На сегодняшний день в качестве биомедицинских материалов используются металлы, керамика и полимеры.

## 1.2 Металлы и сплавы, используемые в медицине

Металлы составляют значительную долю клинически используемых материалов, что связано с сочетанием приемлемой биосовместимости и хороших механических свойств, устойчивости к коррозии и износу [8].

Наиболее распространенными примерами используемых металлов в медицине являются материалы на основе Ti, сплавы Ni-Ti, Mg, Co-Cr, нержавеющая сталь.

Нитинол (никелид титана) – это уникальный класс материалов с 55 мас.% Ni и 45 мас.% Ti, известных как сплавы с памятью формы. Сплавы системы Ni-Ti обладают отличительными механическими свойствами, такими как высокая эластичность и эффект, позволяющий самопроизвольно восстанавливать форму после воздействия макроскопической деформации выше ее предела упругости. Восстановление формы происходит после того, как деформированный материал возвращается к своей прежней форме после нагревания материала [9]. Другое свойство материалов этого класса – высокая эластичность. В отличие от других металлов, таких как нержавеющая сталь, напряжение в этих сплавах не увеличивается с увеличением деформации после начальной области упругого напряжения, а при снятии напряжения или деформации металл возвращается к своей первоначальной форме.

Имплантаты из сплавов Ni-Ti должны быть тщательно спроектированы, чтобы избежать трещин во время эксплуатации. В частности, во время расширения неожиданно высокая локальная деформация может привести к образованию трещин. Механизмы усталости и разрушения суперэластичного сплава Ni-Ti были изучены лишь частично [10, 11]. Из-за некоторых зарегистрированных аллергических реакций на Ni использование сплава Ni-Ti с содержанием никеля около 50 мол.% в медицине ограничено безопасностью.

Нержавеющие стали, например, сталь 03X17H14M3, являются одними из наиболее используемых биоматериалов для устройств внутренней

фиксации благодаря оптимальному сочетанию механических свойств, коррозионной стойкости и экономической эффективности по сравнению с другими металлическими имплантатами [12]. Основными ограничивающими факторами при клиническом использовании нержавеющей стали является возможность выхода токсичных ионов Ni в организм, а также склонность к коррозионному растрескиванию под напряжением [13]. Более того, несмотря на соответствующие механические свойства, нержавеющая сталь не обладает биологической активностью, из-за чего не происходит срастание костей и, следовательно, ограничивается срок службы имплантата [14].

Сплавы на основе Co-Cr превосходят нержавеющую сталь и титан по коррозионной стойкости [15]. Co-Cr эволюционировал из разработанного авиационной промышленностью материала Co-Mo-W, который характеризовался улучшенной прочностью при высоких температурах и улучшенной коррозионной стойкостью по сравнению со своими аналогами. Но высокая концентрация ионов Cr в организме человека приводит к риску образования опухолей [16]. Также к недостатку сплавов на основе Co-Cr можно отнести их меньшую биосовместимость, чем у чистого Ti.

Титан и его сплавы являются наиболее широко применяемыми биосовместимыми металлическими материалами. Они обладают хорошими механическими свойствами, коррозионной стойкостью и низкой плотностью ( $4,5 \text{ г/см}^3$ ), что обеспечивает высокое отношение прочности к весу. Более того, модуль Юнга титана (105 ГПа) составляет примерно половину модуля нержавеющей стали и сплавов Co-Cr [17].

Титан – один из переходных элементов IV группы 4 периода периодической таблицы Менделеева. Имеет атомный номер 22 и атомный вес 47,9. Является аллотропным материалом, который существует в виде гексагональной плотноупакованной структуры (ГПУ,  $\alpha$ -Ti) до 882 °C и объемно-центрированной кубической структуры (ОЦК,  $\beta$ -Ti). У Ti высокая температура плавления (1668 °C). Предполагается, что превосходная химическая инертность, коррозионная стойкость и биосовместимость титана

и большинства других титановых сплавов обусловлены химической стабильностью и структурой пленки оксида титана, толщина которой обычно составляет всего несколько нанометров [18].

Одним из широко используемых биомедицинских сплавов на основе титана является Ti-6Al-4V (BT6). Данный сплав имеет двухфазную ( $\alpha + \beta$ ) структуру. Один из недостатков Ti-6Al-4V – это выход токсичных ионов алюминия и ванадия во время коррозии имплантата в организм. Кроме того, нагрузка на кости в течение длительного времени приводит к её резорбции и возможному ослаблению имплантата из Ti-6Al-4V [19]. Но при этом сплав обладает хорошими механическими свойствами и коррозионной стойкостью, что и определяет его широкое распространение в имплантологии.

Другим тройным сплавом, используемым в качестве имплантатов, является безванадиевый сплав Ti-6Al-7Nb, также имеющий двухфазную структуру ( $\alpha + \beta$ ). Замена V на Nb приводит к повышению коррозионной стойкости, к улучшенным механическим свойствам и улучшенной биосовместимости [19, 20].

Тем не менее, Ti и его сплавы не могут удовлетворить всем клиническим требованиям. У Ti низкая износостойкость, пластичность и низкая прочность на сдвиг, что делает его менее желательным для костных винтов и пластин. Он также имеет тенденцию к истиранию или захвату при скользящем контакте с самим собой или другим металлом [9]. Кроме этого, Ti подвержен явлению «stress-shielding» [21, 22], которое связано с атрофией кости, приводящее к ослаблению границ между тканью организма и имплантатом и к дальнейшему преждевременному отторжению имплантата [23]. Поэтому, чтобы улучшить его биологические, химические и механические свойства, часто выполняют модификацию поверхности.

Прочность на растяжение, предел текучести, модуль упругости и плотность сплавов на основе магния представляют собой структурные свойства, очень похожие на костную ткань человека, демонстрируя в этом плане лучшие механические свойства, чем у других металлов [24, 25]. Кроме

того, Mg обладает хорошей биосовместимостью. При использовании имплантатов из магниевых сплавов нет необходимости повторной операции по его удалению, что приводит к минимальному количеству травм для пациентов и уменьшает медицинские расходы. Тем не менее, высокая активность и высокая скорость коррозии Mg ограничивает его применение в медицине.

### **1.3 Биопокрытия на основе фосфатов кальция**

В настоящее время модификация поверхности имплантатов, используемых в стоматологии и эндопротезировании, не редкость. Стадия нанесения покрытия на поверхности медицинских изделий необходима для защиты живых тканей, окружающих имплантат, улучшения биоактивности и усиления биосовместимости, предотвращения возможного развития аллергических реакций или металлоза [26]. Накопление ионов металлов в тканях может оказывать токсическое действие даже в случае имплантатов, изготовленных из биосовместимых титановых сплавов. В связи с этим необходимо сформировать защитные слои на имплантате, имеющие достаточную степень адгезии к нему и высокую прочность [27].

Применяемые в ортопедии и стоматологии керамические изделия, такие как биостекла, гидроксипатиты и стеклокерамика, могут самопроизвольно образовывать слой апатита на своей поверхности в организме, похожий по составу и структуре на костный, через который формируются прочные связи между покрытием и костью. Такие материалы называются биоактивной керамикой и являются клинически важными для восстановления костей [18]. Остеобласты преимущественно пролиферируют и дифференцируются с образованием апатита и коллагена в этом апатитовом слое. Однако по сравнению с костью человека, керамика имеет меньшую вязкость разрушения и более высокий модуль упругости. Металлы (особенно сплавы Ti), с другой стороны, обладают более высокой ударной вязкостью и

модулем упругости, близким к модулю упругости человеческой кости, но являются биоинертными материалами, что обычно приводит к инкапсуляции металлического имплантата тонким слоем волокнистой ткани после имплантации в живую кость. Когда металлический имплантат модифицируют биопокрытием из керамики, костные клетки прилипают к поверхности апатитового покрытия без каких-либо промежуточных слоев. Апатитовая матрица костных клеток позже становится неотъемлемой частью покрытия, что приводит к хорошей адгезии имплантата с покрытием к кости.

Для улучшения стабильности имплантата и обеспечения остеоинтеграции часто используются биоактивные покрытия на основе СаР [28]. СаР обладает такими важными свойствами, как биологическая активность, биодеградация и остеокондуктивность – способность формировать и поддерживать рост кости на своей поверхности.

Во время использования имплантатов, состоящих исключительно из СаР, из-за неудовлетворительных механических свойств возникают различные дефекты. В результате материалы из СаР в основном используются в качестве покрытий на металлических имплантатах. Такие композиты обладают хорошими механическими свойствами благодаря металлической основе и повышенному уровню остеоинтеграции покрытия из СаР. Это играет важную роль в разработке новых типов композитов, поскольку на свойства имплантата в значительной степени влияют свойства материала покрытия [29].

### **1.3.1 Гидроксиапатит и его замещения**

Кальцийфосфатные биоматериалы на основе гидроксиапатита (ГА) широко используются в имплантологии благодаря тому, что их элементный состав близок к минеральной составляющей костной ткани. По сравнению с другими СаР покрытиями ГА ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) имеет низкую скорость

биологической резорбции, что позволяет его использовать для получения покрытий с долговременной стабильностью.

ГА является минеральным компонентом кости, этот материал используется для ортопедических и зубных имплантатов [30]. Кроме того, биосовместимость и остеоинтеграция делают этот материал пригодным для адресной доставки лекарств. Наночастицы гидроксиапатита могут быть альтернативой для быстрого выявления рака кости, поскольку задержка в диагностике может усугубить патологию и усложнить лечение [31].

Значительный интерес представляет производство и нанесение CaP биопокровов на основе ГА с частичным замещением в структуре катионов  $\text{Ca}^{+2}$  на катионы других металлов, таких как Ag, Si, Sr, Cu, Zn, так как такие замещения в структуре ГА существенно изменяют его физико-химические и биологические свойства. Было показано, что Ag-замещенные ГА обладают хорошими антибактериальными свойствами, но несмотря на это они являются цитотоксичными по отношению к некоторым клеткам [32]. Кремний оказывает значительное биологическое воздействие, усиливает биологическую активность и регенерацию кости. Sr повышает механическую прочность, так же улучшает регенерацию кости и может использоваться против остеопороза (снижения плотности костей), повышая активность остеобластов – молодых клеток, создающих костную ткань, одновременно ингибируя остеокласты – клетки, уничтожающие старую структуру и давая возможность остеобластам нарастить новую [33].

Но значительный интерес среди микроэлементов представляют Zn и Cu. Считается, что эти ионы способствуют процессам остеогенеза (формированию костей) при использовании в определенных концентрациях. Zn способствует формированию и регенерации кости, поддерживая активность остеокластов и уменьшая активность остеобластов [33]. Cu характеризуется хорошей биологической активностью, является антибактериальной и способствует росту костей. Было установлено, что Cu-замещенные ГА обладают хорошими барьерными характеристиками и



обеспечивают защиту от коррозии для Ti-подложек [34]. Путем манипулирования параметрами осаждения при введении катионов Zn и Cu в решетку ГА возможно адаптировать свойства покрытий, таких как биологическая активность и антибактериальность [35].

Существует ряд методов получения ГА, среди которых осаждение из раствора, золь-гель метод, твердотельный, гидротермальный и механохимический синтезы [36]. Осаждение из раствора является одним из наиболее широко используемых методов, но требующий выполнения не малого количества операций и потому являющийся довольно продолжительным методом. Кроме того, синтез апатита осаждением часто осложняется образованием других ортофосфатов. В твердотельном синтезе необходимы многочисленные стадии отжига с промежуточным истиранием реакционной смеси, что делает этот метод довольно трудоемким. Золь-гель метод характеризуется высокой стоимостью некоторых исходных материалов и образованием вторичной фазы, обычно оксида кальция CaO, которая ухудшает биосовместимость ГА. Наиболее заметным недостатком гидротермального метода является сложность контроля над морфологией и распределением наночастиц по размерам.

В последние десятилетия механохимический метод широко используется для синтеза различных соединений, в том числе ГА. Главным преимуществом этого метода является его простота. Также при механохимической обработке твердофазная реакция может проводиться в среде без растворителя, что сводит к минимуму выход нежелательных побочных реакций. Процесс не требует высоких температур и может быть проведен при температуре и давлении окружающей среды. Кроме того, использование механохимической обработки устраняет необходимость регенерации растворителя.

В механохимическом синтезе химические реакции инициируются энергией, выделяющейся при столкновении шаров в специальной планетарной мельнице под действием сил трения. Высвобождаемая энергия зависит от

технических характеристик мельницы, а именно от кинетической энергии шариков (скорости вращения флакона). В связи с этим синтез ГА, происходящий непосредственно в измельчающих флаконах, возможен только в шаровых мельницах, работающих на высокой скорости вращения. Чем выше скорость вращения флакона, тем короче продолжительность синтеза ГА.

## **1.4 Методы нанесения покрытий**

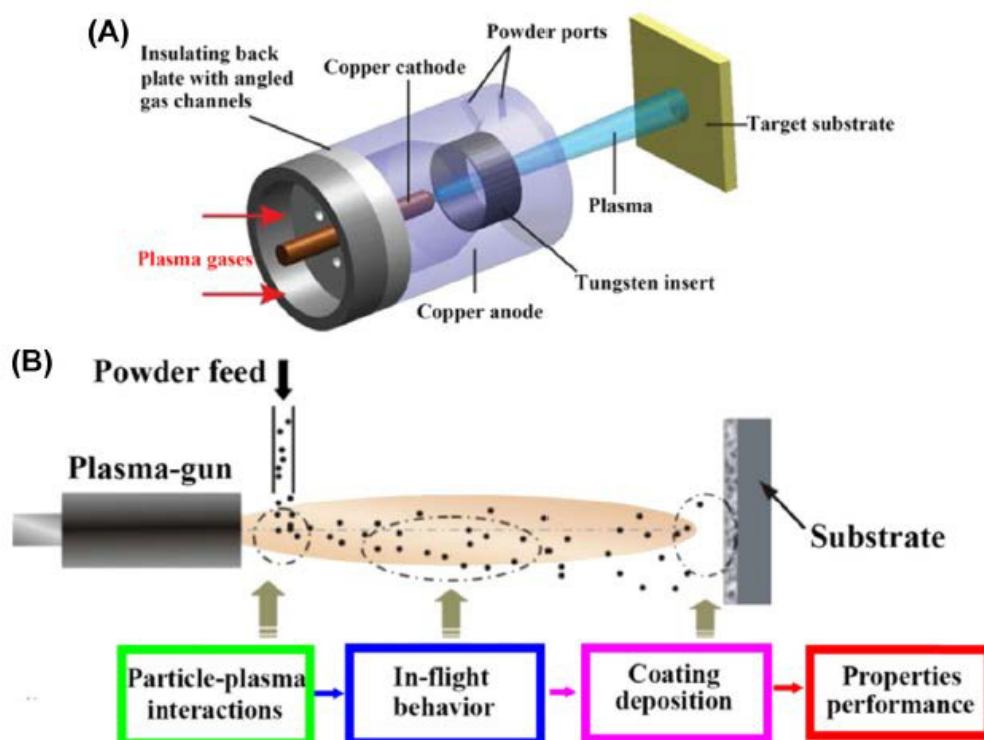
На сегодняшний день основными методами для получения  $\text{CaP}$  покрытий являются термическое плазменное напыление [37], микродуговое оксидирование [38], золь-гель метод [39], высокочастотное магнетронное распыление [40] и др.

### **1.4.1 Плазменное напыление**

Одним из наиболее широко используемым методом нанесения ГА покрытий на сплавы на основе титана является термическое плазменное напыление [37, 41]. Этот метод является универсальным процессом, поскольку, используя плазменное напыление можно наносить материалы многих типов, включая металлы, керамику и композиты.

На рисунке 1.1 показана принципиальная схема плазменного распылителя, а также процесс осаждения покрытий с его использованием [42]. Основная операция заключается во введении исходного сырья в плазменный поток. Расплавленные или полуформованные порошки проецируются на подложку с последующим уплотнением, быстрым затвердеванием и охлаждением. В результате эти расплавленные частицы создают перекрывающиеся брызги, таким образом покрывая подложку. Распыление можно проводить на воздухе, под низким давлением или в вакууме. Плазменное напыление применяется для формирования защитных покрытий с

целью предотвращения износа, коррозии и усиления термостойкости, в частности, для крупногабаритных деталей [43].



(A) – плазменный пистолет; (B) – процесс осаждения

Рисунок 1.1 – Схематическое изображение плазменного распыления [42]

Однако, несмотря на кажущуюся простоту, достаточно высокие скорости осаждения и относительно низкую стоимость, метод термического плазменного напыления не отвечает всем требованиям материалов, применяемых в медицине. Основная причина этого заключается в том, что в типичных рабочих условиях частицы порошка ГА микронного размера обычно осаждаются (с потоками горячего ионизированного газа в плазменных струях в диапазоне от 1 до 10 м·с<sup>-1</sup>) на поверхность металла без какого-либо значительного разложения. В результате ГА-покрытия, полученные методом плазменного напыления, часто имеют пористую структуру и содержат преобладающее количество аморфного вещества [44, 45], что в конечном итоге приводит к ухудшению механических характеристик материала.

Другим критическим недостатком метода плазменного напыления покрытий металлических имплантатов из ГА является слабая адгезионная прочность на границе раздела биокерамика-металл [46]. Многочисленные исследования *in vivo* показали, что механические повреждения и значительная деградация имплантатов часто происходят на границах раздела металл-биокерамика [44-45].

#### **1.4.2 Микродуговое оксидирование**

Микродуговое оксидирование (МДО), также называемое плазменным электролитическим окислением (ПЭО), является широкоприменяющимся методом обработки поверхности благодаря его низкой стоимости, высокой производительности и экологичности [47] и в основном используется для нанесения оксидных пленок на поверхность вентильных металлов и их сплавов. Вентильными металлами называются металлы, оксиды которых имеют разную проводимость в системе металл-оксид-электролит. Типичными примерами вентильных металлов являются алюминий, титан, магний, тантал и их сплавы. Покрытие в МДО формируется благодаря диэлектрическому разрушению барьерного слоя, в результате чего в водном растворе при высоком напряжении появляется плазменный разряд на границе раздела между электролитом и оксидной пленкой [48]. Водный раствор обычно содержит силикат, алюминат или фосфат. В конечном итоге на подложке образуется пористое и вулканоподобное оксидное покрытие [49].

СаР покрытия, сформированные методом МДО на поверхности Ti и его сплавов, обладают превосходной биосовместимостью, твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью [50, 51]. Но существенным недостатком данного метода является уменьшение адгезионной и когезионной прочности с увеличением толщины покрытий из фосфата кальция, несмотря на то, что его биологическая активность и способность к остеоиндукции и остеокондукции увеличиваются [52].

### 1.4.3 Золь-гель метод

Для получения керамических покрытий часто используется золь-гель осаждение. Этот метод позволяет покрыть имплантат сложной формы с помощью достаточно простой установки [53]. На первой стадии нанесения покрытия с помощью данного метода образуется "золь" – коллоидный раствор, который затем постепенно развивается в направлении образования гелеобразной двухфазной системы, содержащей как жидкую фазу, так и твердую фазу. Коллоиды – это твердые частицы диаметром 1-100 нм [54]. Гель представляет собой взаимосвязанную жесткую сеть с порами субмикронного размера и полимерными цепями, средняя длина которых превышает микрометр. Далее оставшаяся жидкая фаза подвергается процессу сушки, сопровождаемый уплотнением геля и изменением его свойств. Скорость сушки определяется распределением пористости в геле. После этого следует процесс обжига с целью улучшения механических свойств путем спекания, уплотнения и роста зерна.

Золь-гель осаждение является относительно недорогим методом по сравнению с другими. Однако слишком низкая температура обработки приводит к образованию аморфного или нанокристаллического покрытия и, следовательно, требует дополнительного отжига покрытия для повышения степени кристалличности [55]. Основными преимуществами золь-гель метода являются хорошие механические свойства, коррозионная стойкость и адгезионная прочность благодаря их нанокристаллической структуре [56].

Метод позволяет получать плотное CaP-покрытие толщиной 0,5–30 мкм на металлических имплантатах, которые позволяют улучшить прочность костей и увеличить скорость остеоинтеграции. Но главными недостатками данного метода является низкая износостойкость и сложный контроль пористости, что затрудняет его коммерческое применение [57].

Несмотря на все преимущества описанных выше методов, их наиболее существенным ограничением является плохая адгезия покрытия к подложке, а

также сложность контроля над морфологией и структурой CaP покрытия. Альтернативой этим методам являются методы физического осаждения из паровой фазы (PVD). Методы PVD включают метод лазерной абляции, метод высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления, метод испарения электронным пучком и т. д. ВЧ-магнетронное распыление, которое использовалось в данной работе, позволяет контролировать свойства пленок CaP в достаточно широком диапазоне и формировать плотное покрытие, однородное по толщине и составу с высоким уровнем адгезии покрытия к подложке [58].

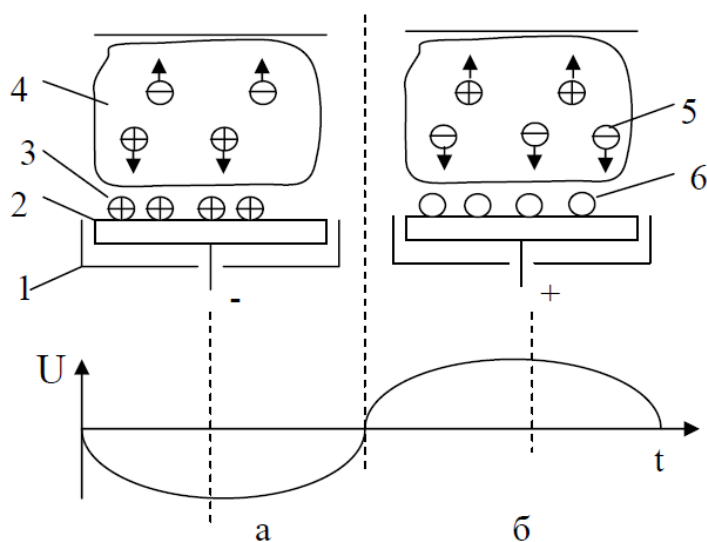
#### **1.4.4 ВЧ-магнетронное распыление**

Магнетронное распыление позволяет наносить тонкие пленки путем распыления материала мишени в вакуумной камере в плазме магнетронного разряда. Принципиальная схема ВЧ-магнетронного распыления представлена на рисунке 1.2 [59].

Система такого типа основана на формировании электрических и магнитных полей, перпендикулярных друг другу в прикатодной области. Подавая напряжение между катодом и анодом, зажигается тлеющий разряд, который поддерживается вторичными электронами, эмитируемыми с поверхности катода под действием бомбардировки. Когда напряжение приложено, свободные электроны покидают катод и сталкиваются с атомами рабочего газа, создавая ионы и новые электроны.

Мишень бомбардируется положительно заряженными ионами высокой энергии, распыляя атомы с поверхности мишени, которые в дальнейшем покрывают подложку и образуют покрытие. ВЧ-магнетронное распыление использует магниты для удержания электронов поверх отрицательно заряженного материала мишени. Над поверхностью мишени локализуется плазма. Создаются пересекающиеся электрическое и магнитное поля, которые создают "ловушку" и не позволяют электронам бомбардировать подложку, что

обеспечивает более высокие скорости осаждения. Электроны будут совершать колебания в ловушке до тех пор, пока не образуются положительно заряженные ионы за счет ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа и электроны не потеряют свою энергию. Большая часть энергии электронов будет уходить на ионизацию в непосредственной близости от поверхности катода, где создается высокая концентрация положительных ионов. Бомбардируя поверхность катода, эти ионы выбивают атомы или целые кластеры, таким образом осуществляя распыление мишени.

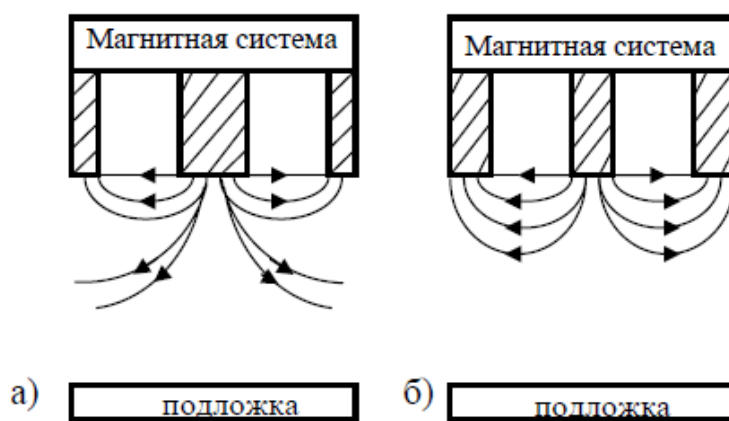


1 – экран, 2 – катод, 3 – ионы, 4 – плазма, 5 – электроны, 6 – атомы  
Рисунок 1.2 – Схема высокочастотного магнетронного распыления при отрицательном (а) и положительном (б) полупериодах напряжения [59]

Чередую полупериоды напряжения с помощью ВЧ переменного потенциала, поверхность материала мишени может быть «очищена» от накопления избыточного положительного заряда с каждым циклом. Подавая отрицательный потенциал, плазма 4 начинает притягивать ионы, происходит бомбардировка ускоренными ионами распыляемой диэлектрической мишени, одновременно с которой ионы передают ей свой заряд (рисунок 1.2а). При этом мишень накапливает положительный заряд, и интенсивность распыления начинает снижаться. В положительном полупериоде подаваемого напряжения электроны 5 притягиваются к мишени, придавая ей отрицательное смещение. Электроны 5 нейтрализуют заряд ионов и превращают их в атомы 6 (рисунок

1.2б). Для магнетронных распылительных систем чаще всего используется частота 13,56 МГц.

Существует два вида магнетронных распылительных систем, представленных на рисунке 1.3: сбалансированная и несбалансированная [59]. В сбалансированных плазма локализуется магнитным полем у поверхности распыляемого катода, и область плотной плазмы простирается не более, чем на 50 мм от его поверхности. Поэтому плотность ионного тока на подложки, находящиеся на большом расстоянии (обычно  $\ll 1 \text{ мА/см}^2$ ), недостаточна для того, чтобы влиять на морфологические, композиционные и кристаллизационные свойства наносимых покрытий. В несбалансированных магнетронных системах часть линий магнитного поля, который создается в конструкции магнитной системы, не замыкается на расположенный рядом магнит с противоположным полюсом, а направляется в сторону подложки. Благодаря такого вида системам можно получить плотные покрытия без избыточных внутренних напряжений, так как при бомбардировке достигаются большие потоки ( $> 1 \text{ мА/см}^2$ ) относительно низкоэнергетичных (100 эВ) ионов.



а – несбалансированный магнетрон; б – сбалансированный магнетрон

Рисунок 1.3 – Магнетронные распылительные системы [59]

Существует множество параметров процесса, которые могут оказывать непосредственное влияние на характеристики покрытия [58]. Например, на свойства ВЧ магнетронных покрытий сильно влияет бомбардировка растущей пленки частицами из распыляемой мишени и из плазмы. Последнее



определяется параметрами осаждения, такими как давление и состав рабочего газа, мощность и время распыления, расстояние от мишени до подложки и напряжение смещения подложки. Разные энергетические и термические условия могут привести к различному конечному качеству и структуре наносимого покрытия. Контроль этих параметров необходим для изменения структурных свойств покрытия из ГА, его состава и механических характеристик. Например, в [40] при напылении ГА с помощью ВЧ-магнетронного распыления меняли мощность (60–250 Вт), время распыления (15–120 мин) и шероховатость титановой подложки (0,4–4 м). Было установлено, что с увеличением мощности разряда отношение Ca/P увеличивается, а более низкая шероховатость поверхности приводит к более высокой кристалличности, так как при распылении достигается большая поверхностная свободная энергия.

Обычно кальцийфосфатные покрытия, полученные методом ВЧ-магнетронного распыления при температуре, не превышающей 100 °С, имеют низкую кристалличность или аморфное состояние. Это связано с тем, что поток энергии, поступающий на подложку, недостаточно высок, чтобы обеспечить образование кристаллического покрытия на держателе без нагрева. В [60] наносили ГА на кремниевые подложки в диапазоне температур 400–800 °С. Авторами было обнаружено, что увеличение температуры до 400 °С приводит к образованию отдельных однородных зерен с сопоставимым размером, а при дальнейшем увеличении температуры к серии выпуклых зерен с хорошо развитыми границами.

ВЧ-магнетронное распыление может поддерживать плазму во всей камере при давлении от 0,1 Па и выше, в результате чего происходит меньшее количество столкновений с ионизированным газом, что приводит к более эффективному осаждению материала покрытия на подложке и меньшей степени загрязнения пленок.

Другие преимущества магнетронного распыления по сравнению с другими методами нанесения покрытий [58]:

- высокая равномерность покрытий по толщине  $\leq \pm 1,2 \%$  [59];
- способность контролировать структуру, фазовый и химический состав покрытия;
- отсутствие перегрева подложки.

К недостаткам относятся низкая скорость распыления и дороговизна метода.

### **1.5 Формирование мишеней на основе гидроксиапатита**

Важнейшей частью метода магнетронного напыления является источник материала для покрытия – мишень, закрепленная на рабочей части магнетрона. Структура, плотность, толщина, шероховатость и элементный состав мишени для распыления являются важными параметрами, от которых зависит качество получаемых покрытий, повторяемость результатов процесса напыления, скорость распыления и физико-химические параметры пленок.

Процесс формирования мишени представляет собой сложную техническую задачу получения плоского тонкого (толщина 3,0 – 4,5 мм) прочного диска с большим диаметром (110-120 мм) из хрупкого материала. Многие разработчики стараются уходить от решения этой сложной технической задачи, заменяя сложный этап формирования однородной цельной мишени использованием сборных конструкций из элементов с небольшими габаритами. Как правило, для работы мишеней из сборных элементов требуется особый, более дорогостоящий тип держателя мишени для магнетрона с усложненной конструкцией, что ведет к дополнительным рискам и возможным простоям, особенно в случае керамических мишеней, вследствие чего, такой тип мишеней реже используется на производстве. Также известен метод получения ГА мишени в виде толстого покрытия на медной подложке путем распыления материала плазмохимическим методом, после чего подложку с покрытием крепят на магнетрон для распыления [61].

Из-за существования огромного количества фосфатных соединений фосфатная система кальция очень сложна. Кроме того, фосфаты чувствительны к незначительным изменениям состава, pH и условиям реакции (например, температуры) [62]. В зависимости от состояния поверхности распыляемого материала (шероховатость поверхности, плотность, пористость), могут меняться свойства получаемых покрытий, а также сам процесс напыления. В [63] сравнивали скорость осаждения ГА в спеченной твердой мишени и в мишени из прессованного порошка. Авторами было выявлено, что скорость распыления твердой мишени намного выше, чем мишени из порошка, что связано с большой разницей плотностей. Важно отметить, что чистота и характеристики частиц конечного синтезированного порошка могут влиять на свойства биологической активности, механического и биологического растворения. Эти характеристики в конечном итоге определяют медицинское применение материала, поэтому необходимо разработать метод синтеза, позволяющий контролировать морфологию кристаллов, химический состав, кристалличность, распределение частиц по размерам и агломерацию.

В настоящее время существует несколько методов производства ГА мишеней для магнетронного распыления [62]. Наибольшее распространение среди них получила технология изготовления мишени из порошков. Эта процедура основана на твердой диффузии ионов среди порошкового сырья и, таким образом, требует относительно неэффективной высокотемпературной обработки ( $<1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) для инициирования реакции. Несмотря на то, что метод сравнительно прост, в него вовлечен целый ряд процессов:

- 1) для обеспечения однородности и достаточно малых размеров частиц исходные материалы подвергаются синтезу. Далее приготавливается пресспорошок – увлажненная пластифицированная масса, состоящая из пластификатора (для обеспечения смачивания и придания эластичности и пластичности при дальнейшей переработке и эксплуатации мишени) и

исходного порошка заданного химического состава, после чего пресспорошок подвергается сушке;

2) горячее или холодное прессование при давлениях до 135 МПа, за счет которого происходит уменьшение пористости и дальнейшее уплотнение порошка;

3) спекание спрессованной мишени, которое проводится при температуре до 1250 °С.

Чтобы получить прочную мишень из достаточного хрупкого ГА, удовлетворяющую всем требованиям технического производства, появляются попытки усовершенствовать методы спекания из исходных порошков путем усложнения традиционного метода изготовления мишени: использование многоступенчатого прессования при различных давлениях, увеличение максимальной температуры спекания, введение дополнительных этапов. Например, в [64] после этапа спекания авторы предлагают повторно отбирать спеченные образцы с последующим дальнейшим уплотнением и спеканием при 1250 °С, чтобы улучшить кристаллическую структуру и уменьшить зерно (7-8 мкм) и размер кристалла (50-70 нм).

Несмотря на то, что данный метод изготовления ГА мишени из порошков требует большого количества времени и трудоемкости для достижения хорошего результата и иногда необходимо повторять этапы процесса, чтобы улучшить качество и уменьшить размер частиц, он является традиционным и наиболее используемым методом получения твердых кальцийфосфатных мишеней для магнетронного распыления [62].

## 2 Экспериментальные методы исследования

### 2.1 Изготовление мишеней

В качестве исходных материалов использовались порошки чистого ГА ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), цинк-замещенного гидроксиапатита Zn-ГА ( $\text{Ca}_{9,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) и медь-замещенного гидроксиапатита Cu-ГА ( $\text{Ca}_{9,8}\text{Cu}_{0,2}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), полученные методом механохимической активации [65]. В этом методе использовалась планетарная шаровая мельница с тремя стальными барабанами, каждый объемом 2000 мл. Длительность процесса составляла 25-30 минут.

Для разработки операции приготовления пресспорошков разного состава была определена удельная поверхность порошков методом тепловой десорбции азота при помощи анализатора текстурных характеристик материалов «Сорбтометр М» согласно ГОСТ 16851-71. Было исследовано пять типов исходных порошков: чистый ГА, Zn-ГА и Cu-ГА с большой удельной поверхностью (более  $40 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и Zn-ГА и Cu-ГА с малой удельной поверхностью (менее  $2 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Для расчета удельной поверхности использовали метод БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера).

Приготовление пресспорошков ГА состава производилось путем смешивания порошка с поливиниловым спиртом ПВС марки 16/1 (ГОСТ 10779-78) – кристаллическим полимером, продуктом щелочного омыления поливинилацетата. После смешения проводилась сушка замешанного пресспорошка при температуре  $100^\circ\text{C}$  до его полного высыхания в воздушном стерилизаторе ГП-10 МО.

Формирование мишеней осуществлялось одноосным прессованием в стальных формах на гидравлическом прессе МИС-6000.4К (г. Армавир, Россия). Выбран четырехэтапный режим прессования с обеспечением максимального давления в прессформе на последнем этапе 65 – 75 МПа.

Для выявления оптимального режима спекания, при котором бы получалась плоская однородная мишень без видимых пор и дефектов и с высоким значением микротвердости, было использовано несколько подходов с изменением максимальной температуры и среды. Спекание спрессованных мишеней проводилось в воздушной среде в электропечи ИТМ 12.1200 (ООО «ИТМ», г. Томск, Россия) и в вакуумной электропечи (МЭВЗ, г. Москва), обеспечивающей вакуум  $10^{-3}$  Па.

В случаях, когда планируемая усадка в процессе спекания мишеней не обеспечивала требуемого размера мишени по диаметру ( $D = 110$  мм), применялась операция шлифовки мишени на точильно-шлифовальном станке, изображенном на рисунке 2.1. Толщина мишеней составляла 3,0 - 4,5 мм.



Рисунок 2.1 – Точильно-шлифовальный станок для шлифовки мишеней по диаметру

Далее мишень приклеивалась на основание магнетрона для последующего распыления. Изображение спеченной мишени, приклеенной на катод, представлено на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Спеченная мишень, прикрепленная к катоду

## **2.2 Подготовка образцов для нанесения покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления**

В качестве материалов подложек использовались титановые сплавы Ti-6Al-4V (Ti) и Ti-6Al-7Nb (TiNb) размерами 10x10x1 мм<sup>3</sup>. Перед напылением образцы подвергались обработке на шлифовальных бумагах марок Р400, Р600, Р1000 (ГОСТ 6456-82). Далее образцы полировались с использованием алмазных паст с абразивной способностью 14/10 и 5/3 (ГОСТ 25593-83). После полировки поверхности титановых сплавов были подвергнуты многоступенчатой обработке от различного рода загрязнений в ультразвуковой ванне с помощью ацетона, бензина "Калоша" и мыльной воды. В качестве завершающего этапа подготовки образцов осуществлялась сушка при комнатной температуре.

## **2.3 Формирование покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления**

Для формирования ГА покрытий использовалась ВЧ-магнетронная установка с рабочей частотой магнетронного источника 13,56 МГц, изображение которой представлено на рисунке 2.3. Данная установка предназначена для формирования многокомпонентных, многослойных и градиентных биопокрытий на поверхность керамики и биоинертных металлов.



(а)



(б)

а – вакуумная установка с распылительной системой и источником ионов очистки; б – вращающийся столик для напыляемых подложек

Рисунок 2.3 – ВЧ-магнетронная установка для напыления покрытий

Установка состоит из вакуумной камеры из нержавеющей стали, распылительной системы, системы водяного охлаждения, источника ионов очистки, системы электропитания и управления. Внутри камеры расположен ВЧ магнетрон «VENERA-coater», который служит для распыления мишени. Под мишенью на карусельном механизме установлен вращающийся подложкодержатель.

Вакуумная откачка происходит с использованием форвакуумного пластинчато-роторного и диффузионного паромасляного насосов. Вакуумная система установки обеспечивает создание в рабочей камере необходимого рабочего давления, которое лежит в диапазоне ( $10^{-2} - 10^{-3}$ ) Па. Система проточного водяного охлаждения состоит из входного и выходного коллекторов и трубопроводов.

Перед распылением мишени, поверхность подложки, находящаяся в вакуумной камере, активировалась с помощью источника ионов свободного замкнутого дрейфа электронов при энергии 1,5-2,9 эВ, токе 10-30 мА и при давлении в камере 0,1-0,2 Па. Активация поверхности производится с целью



очистки поверхности и усиления адгезии осаждаемой пленки к материалу подложки. Время ионной активации составляло 15 минут во всех случаях напыления. Методом ВЧ-магнетронного распыления были сформированы ГА покрытия с мощностью 250 Вт, рабочим давлением в камере 0,1 Па. Время напыления составило 2,5 часа; расстояние между мишенью и подложкой – 70 мм.

## **2.4 Методы исследования**

### **2.4.1 Элементный анализ мишеней и покрытий**

Элементный состав оценивали с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Принцип работы ЭДС заключается в следующем: пучок электронов падает на поверхность образца и взаимодействует с материалом, в результате чего возникает характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором ЭДС. Система обработки сигнала затем разделяет рентгеновские фотоны по энергиям и, таким образом получается полный спектр, по которому судят об элементном составе образца-мишени.

В силу рассеивания электронов пучка в образце, эффекта вторичной флуоресценции и т.п., минимальный размер анализируемой области ЭДС анализа составляет порядка 1 мкм, что на порядки больше, чем стандартное разрешение РЭМ изображения во вторичных электронах. Размер области генерации характеристического рентгена в образце (т.е. область анализа) зависит от тока пучка, от ускоряющего напряжения в нем, от материала образца (его среднего атомного номера) и его пористости. Тем не менее, локальность элементного анализа с использованием ЭДС не превышает 10 мкм, а в отдельных случаях может составлять и несколько десятков нанометров.

Современный ЭДС состоит из детектора (кристалл кремния, охлаждаемый элементом Пельтье), системы усиления сигнала, системы регистрации и анализа спектра, а также управляющей системы на основе персонального компьютера.

Элементный состав спеченных мишеней оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Leo Evo 50 с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех», г. Томск). Были определены средние содержания элементов по трем различным областям вдоль мишени, а также вычислено отношение Ca/P.

Элементный анализ ГА покрытий изучали методом ЭДС с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 (JEOL, Япония) с системой микроанализа INCA-Energy (Oxford Instruments, UK). Распределение элементов Ca, P, O, Ti, Nb, Zn и Cu в покрытиях определяли в трех различных областях вдоль плоскости образца.

#### **2.4.2 Рентгенофазовый анализ мишеней и покрытий**

Для исследования структурно-фазового состава образцов использовали метод рентгенофазового анализа (РФА), основной задачей которого является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом [66].

Рентгеновское излучение – это электромагнитные волны с энергией фотонов от единиц до сотен килоэлектронвольт, длина волны которого находится между УФ и гамма-излучением [67]. Расстояние между атомами в кристаллической решетке твердых тел колеблется от единиц до полутора десятков ангстрем. Прохождение рентгеновских лучей через вещество сопровождается разными видами взаимодействия, одним из которых является рассеяние рентгеновских лучей: вещество, которое подвергается действию рентгеновского излучения, испускает вторичное излучение, длина волны которого равна длине волны падающих лучей (когерентное рассеяние).

В основе метода РФА лежит уравнение Вульфа-Брэгга:

$$2d\sin\theta=n\lambda, \quad (1)$$

где  $d$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями;

$\theta$  – угол, под которым наблюдается дифракция;

$n$  – порядок дифракционного максимума;

$\lambda$  – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл.

Согласно закону Вульфа-Брэгга, излучение, отраженное от соседних атомных плоскостей, будет усиливаться, когда разность хода равна целому числу  $n$  длин волн  $\lambda$ . Дифракция происходит от кристаллитов, которые ориентированы случайным образом, чтобы удовлетворять данному условию.

Фазовый состав спеченных мишеней и ГА покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 («Буревестник», Россия). Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей проводились с использованием геометрии Брэгга-Брентано с углом  $2\theta = 15\text{--}60^\circ$  с  $\text{CoK}\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$ ) и с шагом сканирования  $0,01^\circ$ . Фазы были определены со ссылкой на базу данных ICDD (номер карты для ГА: 9-432). Идентификация фаз проводилась с использованием программного обеспечения для анализа общего профиля POWDER CELL 2.4. Рентгенофазовый анализ проводился в ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех», г. Томск.

### 2.4.3 Измерение микротвердости мишеней

Твердость – характеристика, отражающая прочность и пластичность материала. Микротвердость используется как один из простых методов неразрушающего контроля прочностных оценок керамики [68-69]. Микротвердость представляет собой сопротивление материала упругому и пластическому деформированию при внедрении или царапании жёстким индентором и обобщённо характеризует механическую прочность

кристаллической решетки в условиях сложного и неоднородного объемного напряженного состояния.

Микротвердость ГА мишеней измерялась на микротвердомере Duramin 5 ("Struers", Дания) с использованием метод Виккерса в соответствии с ГОСТ 9450-76. На поверхность мишени вдавливали алмазную четырехгранную пирамиду с углом при вершине  $136^\circ$ . Нагрузка составляла 100 г. при продолжительности нагружения 12 с. После снятия нагрузки измеряли диагонали отпечатка. Проводилось по 10-12 измерений на одну мишень и затем рассчитывалось среднее значение микротвердости. Величину микротвердости вычисляли по формуле:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F \cdot \sin(\frac{d}{2})}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2}, \quad (2)$$

где  $F$  – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику;

$S$  – условная площадь боковой поверхности отпечатка;

$d$  – среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка.

#### **2.4.4 Измерение толщины и исследование микроструктуры покрытий методом просвечивающей электронной микроскопии**

Толщину полученных покрытий измеряли с помощью спектроскопической эллипсометрии на установке SAG ELLIPS-1891 (Институт физики полупроводников имени А. В. Ржанова СО РАН, г. Новосибирск) с использованием образцов-свидетелей Si (100), которые были размещены вблизи подложек Ti и Ti-Nb во время каждого цикла осаждения.

Микроструктуру покрытий исследовали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), который является одним из наиболее эффективных методов исследования структуры материалов.

Принцип действия ПЭМ заключается в формировании пучка электронов, испускаемого электронной пушкой, который фокусируется с помощью конденсорной линзы в маленькое пятно  $\approx 2\text{--}3$  мкм в диаметре на

образце и после прохождения через образец фокусируется с помощью объективной линзы для получения проекции увеличенного изображения образца на специальном экране или детекторе [70].

Образование изображения в просвечивающем электронном микроскопе связано, главным образом, с различной степенью рассеяния электронов различными участками исследуемого образца и, в меньшей мере, с различием в поглощении электронов этими участками.

Для исследования микроструктуры напыленных пленок использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 (JEOL, Япония).

## **4 Финансовый менеджмент**

### **Введение**

Научно-исследовательская работа посвящена разработке технологии изготовления кальцийфосфатных мишеней с заданными значениями элементного и фазового составов и необходимыми физико-механическими свойствами для осаждения высокочастотных магнетронных биопокровов. В качестве исследуемого метода выступает метод ВЧ-магнетронного распыления биопокровов.

Основной задачей раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является оценка перспективности разработки и планирование финансовой и коммерческой ценности конечного продукта, предлагаемого в рамках НИ. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на следующие вопросы: будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, какой бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок.

Данный раздел предусматривает рассмотрение следующих задач:

- оценка коммерческого потенциала разработки;
- планирование научно-исследовательской работы;
- расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

Таким образом, целью раздела явилось проектирование и создание конкурентоспособных разработок, технологий, отвечающих современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

## **4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научного исследования с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

### **4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

Представленная работа посвящена производству кальцийфосфатных мишеней и дальнейшему исследованию полученных с их помощью на установке ВЧ-магнетронного распыления гидроксиапатитовых покрытий с добавками Zn и Cu на подложках титановых сплавов. Полученные покрытия могут быть использованы в широком спектре медицинского материаловедения: в травматологии, ортопедии, дентальной имплантологии.

В настоящее время известно, что продолжительность жизни в развитых странах увеличивается, что говорит о старении населения в общем. Одной из самых распространённых операций людей пожилого возраста, является эндопротезирование коленного или тазобедренного сустава.

В связи с вышесказанным, потенциальными потребителями являются коммерческие и государственные организации, а также физические лица. К коммерческим и государственным организациям можно отнести все предприятия, которые так или иначе связаны со стоматологией, челюстно-лицевой хирургией и эндопротезированием. Говоря о физических лицах, важным критерием сегмента рынка будет являться возраст. Таким образом, к физическим лицам, на которых будет ориентирован продукт является население преклонного возраста.

### **4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i, \quad (1)$$

где  $K$  – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

$B_i$  – вес показателя (в долях единицы);

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

Анализ предлагаемых конкурентных решений проводился с помощью оценочной карты, представленной в таблице 4.1. Детальный анализ конструктивного исполнения необходим, т.к. каждый тип конструктивного исполнения имеет свои достоинства и недостатки. В качестве разработки Кф был выбран метод магнетронного распыления, а конкурирующими технологиями на рынке: метод микродугового оксидирования (В1) и метод плазменного напыления (В2). Экспертная оценка производится по техническим характеристикам и экономическим показателям по 5 бальной шкале, где 1 – наиболее низкая оценка, а 5 – наиболее сильная. Общий вес всех показателей в сумме должен составлять 1.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к1</sub>	К <sub>к2</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
Скорость осаждения покрытий	0,09	3	5	4	0,27	0,45	0,36
Получаемая адгезионная прочность	0,14	5	3	3	0,7	0,42	0,42
Контроль морфологии и структуры получаемого покрытия	0,15	5	2	3	0,75	0,3	0,45
Энергоэкономичность	0,07	2	3	2	0,14	0,21	0,14
Надежность	0,1	4	3	3	0,4	0,3	0,3
Уровень шума	0,02	3	4	3	0,06	0,08	0,06
Безопасность	0,09	3	5	4	0,27	0,45	0,36
Простота эксплуатации и ремонтнопригодность	0,08	3	3	3	0,24	0,24	0,24



Экономические критерии оценки эффективности							
Цена	0,13	2	4	3	0,26	0,52	0,39
Предполагаемый срок эксплуатации	0,07	3	3	3	0,21	0,21	0,21
Затраты на ремонт	0,06	2	3	2	0,12	0,18	0,12
<b>Итого</b>	<b>1</b>				3,42	3,36	3,05

Таким образом, конкурентоспособность научной разработки составила 3,42, в то время как у конкурентов 3,36 и 3,18, соответственно. Проведенный анализ конкурентных технических решений показал, что метод ВЧ-магнетронного распыления мишеней является наиболее предпочтительным, выгодным и эффективным конкурентоспособным методом.

#### 4.1.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Он проводится в несколько этапов.

Результаты SWOT-анализа представлены в таблице 4.2.

Далее необходимо было выявить соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений. В связи с этим построены интерактивные матрицы проекта, представленные в таблицах 4.3-4.6.

Таблица 4.2 – Матрица SWOT

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>С1. Оснащенность современным оборудованием для нанесения покрытий</p> <p>С2. Экологичность технологии. Комплекс биоактивных свойств продукта.</p> <p>С3. Квалифицированный персонал.</p> <p>С4. Наличие бюджетного финансирования.</p> <p>С5. Высокие адгезионные и когезионные характеристики получаемых образцов</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>Сл1. Длительный период при некоторых видах исследований.</p> <p>Сл2. Сложность проведения некоторых исследований</p> <p>Сл3. Высокая стоимость производства по сравнению с другими технологиями.</p> <p>Сл4. Отсутствие инжиниринговой компании, способной построить производство «под ключ».</p>
<p><b>Возможности:</b></p> <p>В1. Снижение себестоимости продукции</p> <p>В2. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p> <p>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок</p> <p>В4. Появление дополнительного спроса на новый продукт</p> <p>В5. Использование инфраструктуры ИФПМ СО РАН, Томская область</p>	<p>В1С1С2С4С5: разработать методику по снижению себестоимости продукции.</p> <p>В2В5С1С3С4С5: использовать научно-исследовательские достижения, оборудование ТПУ и ИФПМ СО РАН</p>	<p>В1В3В4Сл3: разработать методику по снижению себестоимости продукции и использовать научно-исследовательские достижения, оборудование ТПУ и ИФПМ СО РАН</p>
<p><b>Угрозы:</b></p> <p>У1. Развитая конкуренция технологий производства</p> <p>У2. Ограничения на экспорт технологии</p> <p>У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p>	<p>У2У3С4: иметь денежные средства на затраты для внедрения разработки помимо бюджетного финансирования</p>	<p>У1Сл4: вызвать заинтересованность инжиниринговых компаний, способных построить производство «под ключ».</p> <p>У2У3Сл1Сл3: разработать методику по уменьшению времени напыления кальцийфосфатных покрытий, найти более дешевые аналоги методов исследования структуры покрытий.</p>

Таблица 4.3 – Связь сильных сторон с возможностями

	C1	C2	C3	C4	C5
B1	+	+	-	+	+
B2	+	-	+	+	+
B3	-	-	-	-	-
B4	-	-	+	-	-
B5	+	-	+	+	+

Таблица 4.4 – Связь слабых сторон с возможностями

	Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
B1	-	-	+	-
B2	-	-	-	-
B3	-	-	+	-
B4	-	-	+	-
B5	-	-	-	-

Таблица 4.5 – Связь сильных сторон с угрозами

	C1	C2	C3	C4	C5
У1	-	-	-	-	-
У2	-	-	-	-	-
У3	-	-	-	+	-

Таблица 4.6 – Связь слабых сторон с угрозами

	Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
У1	-	-	-	+
У2	+	-	+	-
У3	+	-	+	-

## 4.2 Планирование научно-исследовательских работ

### 4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Комплекс предполагаемых работ включает в себя следующие задачи:

- определить структуру работ в рамках исследования;

- определить участников каждой работы;
- установить продолжительность работ;
- построить график проведения отдельных этапов исследования.

Для выполнения данного исследования сформирована рабочая группа, в состав которой входят руководитель, инженер и студент – младший научный сотрудник (м.н.с).

Разработанный список задач и производимых работ в рамках проектирования, а также распределение исполнителей по этим работам, представлен в виде таблицы 4.7.

Таблица 4.7 – Список производимых задач и работ и их исполнители

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	2	Выбор направления исследований	Руководитель
	3	Составление литературного обзора по теме	М.н.с.
	4	Построение модели проведения эксперимента	Руководитель, инженер
	5.	Подготовка порошков и образцов к эксперименту	М.н.с.
	6.	Проведение экспериментальных работ	Инженер, М.н.с.
	7.	Исследование полученных мишеней и образцов	Инженер, М.н.с.
Обобщение и оценка результатов	8.	Анализ и обработка полученных результатов	М.н.с.
	9.	Обсуждение и оценка эффективности результатов	Руководитель, М.н.с.
Оформление отчета по НИР	10.	Составление пояснительной записки	М.н.с.
	11.	Подготовка к защите ВКР	М.н.с.

#### 4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Основная часть стоимости разработки проекта состоит из трудовых затрат, поэтому важно определить трудоемкость работ всех участников разработки проекта.

Несмотря на то, что трудоемкость зависит от трудно учитываемых параметров, т.е. носит вероятностный характер, ее можно определить экспертным путем, в «человеко-днях». Ожидаемое (среднее) значение трудоемкости  $t_{ожі}$  определялось по формуле:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5},$$

где  $t_{\min i}$  – минимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является оптимистичной оценкой: при удачном стечении обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$  – максимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является пессимистичной оценкой: при неудачном стечении обстоятельств, чел.-дн.

На основании расчетов ожидаемой трудоемкости работ, определялось продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_p$ :

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{q_i},$$

где  $q_i$  – количество исполнителей, одновременно выполняющих поставленную задачу, чел.

По всем работам результаты расчета продолжительности в рабочих днях представлены в таблице 4.8.

#### 4.2.3 Разработка графика проведения исследования

Диаграмма Ганта является наиболее удобным и наглядным способом представления графика проведения работ и представляет собой отрезки, размещенные на горизонтальной шкале времени. Каждый отрезок соответствует отдельной задаче или подзадаче. Начало, конец и длина отрезка на шкале времени соответствуют началу, концу и длительности задачи.

Для построения графика Ганта длительность каждой из выполняемых работ из рабочих дней переводились в календарные дни по формуле:

$$T_{ki.рук} = T_{pi} \cdot k_{кал},$$

$$T_{ki.инж} = T_{pi} \cdot k_{кал},$$

где  $k_{кал}$  – календарный коэффициент.

Для каждого исполнителя расчеты производились индивидуально. Календарный коэффициент определялся по формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}},$$

где  $T_{кал}$  – общее количество календарных дней в году;  $T_{кал}$  – общее количество выходных дней в году;  $T_{пр}$  – общее количество праздничных дней в году.

Расчет трудоемкости и продолжительности работ, на примере задачи «Составление и утверждение технического задания»:

$$t_{ожи} = \frac{3t_{мини} + 2t_{макс}}{5} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 4}{5} = 2,8 \text{ чел.} - \text{дн.},$$

$$T_{pi} = \frac{t_{ожи}}{C_i} = \frac{2,8}{1} = 2,8 \text{ раб.дн.}.$$

Расчет календарного коэффициента для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48.$$

Расчет календарной продолжительности выполнения работы, на примере задачи «Выбор направления исследований»:

$$T_{ki.рук} = T_{pi} \cdot k_{кал} = 2,8 \cdot 1,48 = 4,144 \approx 4 \text{ кал. дн.}$$

Все полученные значения в календарных днях округлялись до целого числа. Результаты представлены в таблице 4.8

Таблица 4.8 – Временные показатели проектирования

Название работы	Трудоёмкость работ									Длительность работ в рабочих днях $T_{pi}$	Длительность работ в календарных днях $T_{ki}$				
	$t_{min}$ , чел-дни			$t_{max}$ , чел-дни			$t_{ож\bar{c}i}$ , чел-дни								
	Руковод	Инженер	М.н.с.	Руковод	Инженер	М.н.с.	Руковод	Инженер	М.н.с.		Руковод	Инженер	М.н.с.	Руковод	Инженер
Составление и утверждение ТЗ	2	-	-	4	-	-	2,8	-	-	2,8	-	-	4	-	-
Выбор направления исследований	2	-	-	4	-	-	2,8	-	-	2,8	-	-	4	-	-
Составление лит. обзора	-	-	14	-	-	28	-	-	19,6	-	-	19,6	-	-	29
Построение модели проведения экспериментов	2	3	-	4	5	-	2,8	3,8	-	1,4	1,9	-	2	3	-
Подготовка порошков и образцов к экспериментам	-	-	4	-	-	8	-	-	5,6	-	-	5,6	-	-	8
Проведение экспериментальных работ	-	24	14	-	34	18	-	28	15,6	-	14	7,8	-	21	12
Исследование полученных мишеней и образцов	-	9	10	-	14	15	-	11	12	-	5,5	6	-	11	9
Анализ и обработка полученных результатов	-	-	4	-	-	8	-	-	5,6	-	-	5,6	-	-	8
Обсуждение и оценка эффективности результатов	4	-	4	8	-	10	5,6	-	8,8	2,8	-	4,4	4	-	7
Составление пояснительной записки	-	-	7	-	-	14	-	-	9,8	-	-	9,8	-	-	15
Подготовка к защите ВКР	-	-	7	-	-	12	-	-	9	-	-	9	-	-	13

На основе временных показателей проведения научного исследования, был построен календарный план-график (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме



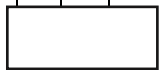



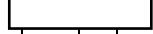







№ работ	Вид работ	Исполнители	$T_{ki}$ · кал. Дн.	Продолжительность выполнения работ											
				февр			март			апр			май		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Составление и утверждение ТЗ	Руководитель	4												
2	Выбор направления исследований	Руководитель	4												
3	Составление литературного обзора	М.н.с.	29												
4	Построение модели проведения эксперимента	Руководитель, инженер	3												
5.	Подготовка порошков и образцов к экспериментам	М.н.с	8												
6.	Проведение экспериментов	Инженер, м.н.с	21			 									
7.	Исследование полученных мишеней и образцов	Инженер, м.н.с	11						 						
8.	Анализ и обработка полученных результатов	М.н.с	8												
9.	Обсуждение и оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, м.н.с	7								 				
10.	Составление пояснительной записки	М.н.с	15												
11.	Подготовка к защите ВКР	М.н.с	13												



Таблица 4.10 – Сводная таблица по календарным дням

	Количество дней
Общее количество календарных дней для выполнения работы	112
Общее количество календарных дней, в течение которых работал инженер	35
Общее количество календарных дней, в течение которых работал руководитель	14
Общее количество календарных дней, в течение которых работал младший научный сотрудник	101

В результате выполнения подраздела был разработан план-график выполнения этапов работ для руководителя, инженера и младшего научного сотрудника, позволяющий оценить и спланировать рабочее время исполнителей, а также рассчитано количество дней, в течение которых работал каждый из исполнителей.

### **4.3 Бюджет научного исследования**

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения.

#### **4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ**

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские

принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в таблицу 4.11.

Таблица 4.11 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (З <sub>м</sub> ), руб.
Подложки из титановых сплавов	BT1-0, 10×10×1 мм <sup>3</sup>	20 шт.	2300	2300
Дистиллированная вода	л	20 л	17	340
Аргон	л	1 л	113	113
Растворитель (бензин)	л	1 л	100	100
Спирт этиловый	л	1 л	400	400
Гидроксиапатит	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	120 г	1000	1200
Цинк замещенный гидроксиапатит	Ca <sub>9,6</sub> Zn <sub>0,4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	450 г	1000	4500
Медь замещенный ГА	Ca <sub>9,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	350 г	1000	3500
ПВС		3 г	985	3
Всего за материалы				12456
Транспортно-заготовительные расходы (3-5 %)				498
Итого по статье				12954

#### 4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене.

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации:

$$H_A = \frac{1}{n},$$

где  $n$  – срок полезного использования в количестве лет.

Таблица 4.12 – Затраты на специальное оборудование

№	Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Срок полезного использования, лет	Цены единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Магнетронная установка	1	10	3500000	5833
2	Просвечивающий электронный микроскоп	1	10	5000000	1389
3	Растровый электронный микроскоп	1	10	5000000	1389
4	Дифрактометр	1	10	4000000	4444
5	Микротвердомер	1	7	500000	397
<b>Итого:</b>	13449				

Амортизация:

$$A = \frac{H_A I}{12} \cdot m,$$

где  $I$  – итоговая сумма, тыс. руб.;  $m$  – время использования, мес.

Таким образом, для магнетронной установки амортизация будет составлять:

$$A = \frac{0,1 \cdot 3500000}{12} \cdot \frac{6}{30} = 5833 \text{ руб.}$$

Просвечивающий электронный микроскоп:

$$A = \frac{0,1 \cdot 5000000}{12} \cdot \frac{1}{30} = 1389 \text{ руб.}$$

Растровый электронный микроскоп:

$$A = \frac{0,1 \cdot 5000000}{12} \cdot \frac{1}{30} = 1389 \text{ руб.}$$

Дифрактометр:

$$A = \frac{0,1 \cdot 4000000}{12} \cdot \frac{4}{30} = 4444 \text{ руб.}$$

Микротвердомер:

$$A = \frac{500000}{7 \cdot 12} \cdot \frac{2}{30} = 397 \text{ руб.}$$

Суммарные затраты амортизационных отчислений:

$$A = 5833 + 1389 + 1389 + 4444 + 397 = 13449 \text{ руб.}$$

### 4.3.3 Основная заработная плата

В данном разделе была рассчитана заработная плата инженера, руководителя и студента – младшего научного сотрудника (м.н.с.). Помимо этого, рассчитывались расходы по заработной плате, определяемые трудоемкостью проекта и действующей системой оклада.

Основная заработная плата  $Z_{осн}$  одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p,$$

где  $Z_{дн}$  – среднедневная заработная плата, руб.;  $T_p$  – продолжительность работ, выполняемых работником, раб.дн. (таблица 4.8).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d},$$

где  $Z_m$  – должностной оклад работника за месяц;  $F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени исполнителей, раб.дн. (таблица 4.13);  $M$  – количество месяцев работы без отпуска – 11,2 месяца, 5-дневная неделя;

Таблица 4.13 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер	Мнс
Календарное число дней	366	366	366
Количество нерабочих дней			
- выходные дни	104	104	104
- праздничные дни	14	14	14
Потери рабочего времени			
- отпуск	56	24	24
- невыходы по болезни	5	5	5
Действительный годовой фонд рабочего времени	187	219	219

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}},$$

где  $З_{\text{тс}}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от  $З_{\text{тс}}$ );

$k_{\text{д}}$  – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5 (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: 15-20 % от  $З_{\text{тс}}$ );

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Основная заработная плата, рассчитанная на весь период работ представлен в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$З_{\text{тс}}$ , руб.	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$З_{\text{м}}$ , руб.	$З_{\text{дн}}$ , руб.	$T_{\text{р}}$ , раб. дн.	$З_{\text{осн}}$ , руб.
Руководитель	36000	0,3	0,3	1,3	74880	4484,8	14	62787,1
Инженер	27500	0,3	0,3	1,3	57200	2925,3	35	102385,4
Мнс	15500	0,3	0,2	1,3	30225	1545,8	101	156121,1
Итого:								321293,6

#### 4.3.4 Дополнительная заработная плата

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10–15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Таким образом, сумма основной заработной платы участников проекта и дополнительной будет составлять статью затрат расходов на зарплату:

$$З_{\text{зп}} = З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}},$$

где  $З_{\text{осн}}$  – основная заработная плата, руб.,  $З_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата, рассчитываемая по следующей формуле:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}},$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимаем равным 0,15).

Таблица 4.15 – Заработная плата исполнителей НТИ

Исполнитель	Руководитель	Инженер	Мнс
Основная зарплата, руб.	62787,1	102385,4	156121,1
Дополнительная зарплата, руб.	9418,1	15357,8	23418,2
Суммарная зарплата, руб.	72205,2	117743,2	179539,3
Итого по статье, руб	369487,7		

#### 4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды (таблица 4.16) определяется по формуле:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}),$$

где  $k_{внеб}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2020 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

Таблица 4.16 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Суммарная зарплата, руб.	Отчисления во внебюджетные фонды
Руководитель	72205,2	21661,6
Инженер	117743,2	35323
Мнс	179539,3	53862
Итого:		110846,6

#### 4.3.6 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов (таблица 4.10).

Величина накладных расходов определялась по формуле:

$$З_{накл} = \text{сумма статей} \cdot k_{нр},$$

где  $k_{нр}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы, 16 %.

$Z_{\text{накл}}$  составили 81078 рублей.

#### **4.3.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта**

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составлена калькуляция плановой себестоимости НИ «Кальцийфосфатные мишени для ВЧ-магнетронного распыления», приведенная в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Группировка затрат по статьям

Сырье, материалы	12954
Специальное оборудование	13449
Общая заработная плата	369487,7
Отчисления на социальные нужды	110846,6
Итого без накладных расходов	506737,3
Накладные расходы	81078
<b>Итого бюджетная стоимость</b>	<b>587815,3</b>

#### **4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования**

**Интегральный показатель финансовой эффективности** научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

В качестве вариантов исполнения были выбраны ближайшие аналоги высокочастотного магнетронного распыления ( $\Phi_{p1} = 587815$ ) кальцийфосфатных покрытий: микродуговое оксидирование ( $\Phi_{p2} = 350000$ ) и плазменное напыление ( $\Phi_{p3} = 420000$ ).

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}},$$

где  $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

$$I_{\text{фин.р}}^{\text{исп.1}} = \frac{\Phi_{p1}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{587815}{587815} = 1;$$

$$I_{\text{фин.р}}^{\text{исп.2}} = \frac{\Phi_{p2}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{350000}{587815} = 0,59;$$

$$I_{\text{фин.р}}^{\text{исп.3}} = \frac{\Phi_{p3}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{420000}{587815} = 0,71.$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

### **Интегральный показатель ресурсоэффективности**

Оценка ресурсоэффективности проекта определялась посредством расчета интегрального критерия по формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i,$$

где  $I_{pi}$  – интегральный показатель ресурсоэффективности;  $a_i$  – весовой коэффициент проекта;  $b_i$  – бальная оценка проекта, устанавливаемая опытным путем по выбранной шкале оценивания.

Сравнительная оценка характеристик проектов представлена в таблице 4.18. Бальные оценки и весовые коэффициенты расставлялись в соответствии с приоритетом характеристик проекта.



Таблица 4.18 – Сравнительная оценка характеристик проекта

Критерии	Весовой коэффициент	ВЧ-магнетронное напыление	Микродуговое оксидирование	Плазменное напыление
Скорость осаждения покрытий	0,12	3	5	4
Получаемая адгезионная прочность	0,17	5	3	3
Контроль морфологии и структуры получаемого покрытия	0,18	5	2	3
Энергоэкономичность	0,1	2	3	2
Надежность	0,13	4	3	3
Уровень шума	0,05	3	4	3
Безопасность	0,13	3	5	4
Простота эксплуатации и ремонтнопригодность	0,12	3	3	3
Итого:	1	3,73	3,37	3,15

**Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки** определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{исп 1}} = \frac{I_{\text{р ис п 1}}}{I_{\text{ис п 1 фин.р}}} = 3,73.$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволяет определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных (таблица 4.19). Сравнительная эффективность проекта ( $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ ):

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп 1}}}{I_{\text{исп 2}}} = \frac{3,73}{5,7} = 0,65.$$

Таблица 4.19 – Сводная таблица показателей оценки ресурсоэффективности

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,59	0,71
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,73	3,37	3,15
3	Интегральный показатель эффективности	3,73	5,7	4,4

4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,65	0,85
---	--	---	------	------

В результате выполнения изначально сформулированных целей раздела можно сделать следующие выводы.

1. Результатом проведенного анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов напыления кальцийфосфатных мишеней, как наиболее предпочтительного и рационального, по сравнению с остальными.

2. При проведении планирования был разработан план-график выполнения этапов работ для руководителя, инженера и студента, позволяющий оценить и спланировать рабочее время исполнителей. Были определены: общее количество календарных дней для выполнения работы – 112 дней, общее количество календарных дней, в течение которых работал инженер – 35; общее количество календарных дней, в течение которых работал руководитель – 14; и общее количество календарных дней, в течение которых работал студент – 101 день.

3. Составлен бюджет проектирования, позволяющий оценить затраты на реализацию проекта, которые составляют 587815,3 руб.

4. По факту оценки эффективности ИР, можно сделать выводы:

- значение интегрального финансового показателя ИР составляет 1, что говорит о том, что ИР не является финансово выгодной и является дорогостоящим техническим решением по сравнению с аналогами;
- значение интегрального показателя ресурсоэффективности ИР составляет 3,73, по сравнению с 3,37 и 3,15. Т.е текущий проект по интегральному показателю ресурсоэффективности вариантов является

выгодным и превосходит аналоги. В целом, данный проект является перспективным с точки зрения ресурсопотребления;

- сравнительная эффективность ИР составляет 1, по сравнению с 0,65 и 0,85, и является наиболее высоким, что означает, что техническое решение, рассматриваемое в ИР, является эффективным вариантом исполнения.

## **5 Социальная ответственность**

Магистерская работа по теме кальцийфосфатных мишеней для ВЧ-магнетронного распыления, использованных для получения гидроксиапатитовых покрытий на подложках из сплавов титана, предполагает проведение работы с гидравлическим прессом для прессования мишеней, с точильно-шлифовальным станком для шлифования мишеней по диаметру, с высокочастотной магнетронной распылительной системой с вакуумным оборудованием и газовыми баллонами.

Все работы по данной теме проводились в корпусе №2 института физики прочности и материаловедения СО РАН.

Рассмотрение безопасности и гигиены труда при осуществлении работ по производстве мишеней и последующему модифицированию поверхности с помощью опытно-промышленной установки важно, так как необходимо исключить несчастные случаи и профессиональные заболевания в производстве, обеспечивающих снижение вредных воздействий на окружающую среду и безопасность в чрезвычайных ситуациях.

### **5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

#### **5.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства**

К специальным (относящимся к работе магистерской диссертации) правовым нормам трудового законодательства относятся режим рабочего времени и защита персональных данных. Так как вредные условия труда не наблюдались, то различные виды компенсаций не учитывались.

Рабочее время – время, в течение которого работник в соответствии с правилами внутреннего трудового распорядка и условиями трудового договора должен исполнять трудовые обязанности, а также иные периоды

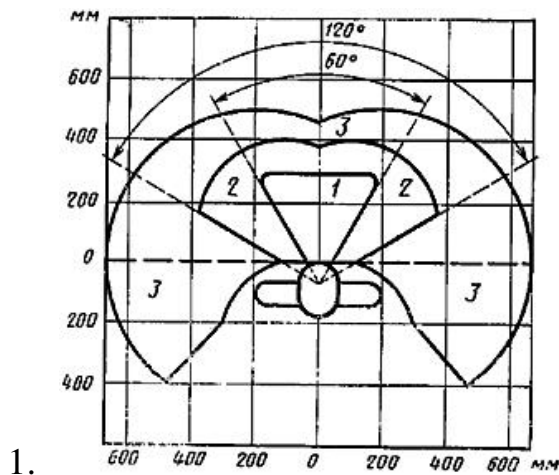
времени, которые в соответствии с трудовым кодексом и другими федеральными законами относятся к рабочему времени. В соответствии с Трудовым кодексом РФ нормальная продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю.

В целях обеспечения прав и свобод человека и гражданина работодатель и его представители при обработке персональных данных обязаны соблюдать определенные требования в соответствии с Конституцией и законами РФ. Обработка персональных данных может осуществляться исключительно в целях обеспечения соблюдения законов и иных нормативных правовых актов, получении образования и продвижении по службе, обеспечения личной безопасности, контроля количества и качества выполняемой работы и обеспечения сохранности имущества.

### **5.1.2 Эргономические требования к рабочей зоне**

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ, как правило, должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства, изображенной на рисунке 5.1 [86].

Частоту выполнения операций принимают: очень часто – две и более операций в 1 мин; часто – менее двух операций в 1 мин, но более двух операций в 1 ч; редко – не более двух операций в 1 ч. Дисплей компьютера должен располагаться в зоне 3, а клавиатура – в зоне 1. Наждачная бумага и полировочные ткани для механической обработки образцов также должны располагаться в зоне 1.



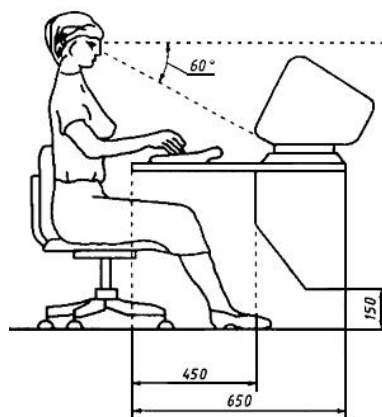
1 – зона для размещения наиболее важных и очень часто используемых органов управления (оптимальная зона моторного поля); 2 – зона для размещения часто используемых органов управления (зона легкой досягаемости моторного поля); 3 – зона для размещения редко используемых органов управления (зона досягаемости моторного поля)

Рисунок 5.1 – Зоны досягаемости в горизонтальной плоскости

Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680-800 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен – не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног – не менее 650 мм.

Дисплей на рабочем месте оператора должен располагаться так, чтобы изображение в любой его части было различимо без необходимости поднять или опустить голову и должен быть установлен ниже уровня глаз оператора. Угол наблюдения экрана оператором относительно горизонтальной линии взгляда не должен превышать 60°, как показано на рисунке 5.2 [88].

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов). При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека.



2.  
Рисунок 5.2 – Расположение дисплея на столе [88]

## 5.2 Производственная безопасность

Объект анализа вредных производственных факторов (ВПФ) и мероприятий по защите от них – лаборатория наноструктурных биокomпозитов ИФПМ СО РАН, где производятся мишени на основе гидроксиапатита для нанесения и исследования тонкой структуры наноразмерных биосовместимых покрытий на подложке из титановых сплавов по теме данной магистерской диссертации.

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием вредных и опасных факторы, которые могут возникать при проведении исследований. Согласно ГОСТ 12.0.003-2015 [88] составлен перечень опасных и вредных факторов, представленных в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Возможные опасные и вредные факторы

Факторы	Этапы работ			Нормативные документы
	Разра- ботка	Изготов- ление	Эксплу- атация	
Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны ГОСТ 12.1.005-88. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений СанПиН 2.2.4.548-96.
Превышение уровня шума		+	+	Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки СН 2.2.4/2.1.8.562-96.
Недостаточная освещенность рабочей зоны		+	+	Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.
Превышение нормативов по электромагнитному излучению		+	+	Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах ГОСТ 12.1.002-84. Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона. Санитарные правила и нормы СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96.

### 5.3 Анализ опасных и вредных производственных факторов

#### 5.3.1 Микроклимат производственных помещений

Показатели микроклимата должны обеспечивать сохранение теплового баланса человека с окружающей средой и поддержание оптимального или



допустимого теплового состояния организма. К показателям, характеризующим микроклимат в производственных помещениях, являются [90]:

- температура воздуха;
- температура поверхностей;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;
- интенсивность теплового облучения

Согласно ГОСТ 12.1.005-88 [91] необходимо поддерживать оптимальные параметры климата (таблица 5.2), обеспечивающие наибольшую вероятность сохранения здоровья и наибольшую производительность труда. Оптимальные микроклиматические условия установлены по критериям оптимального теплового и функционального состояния человека. Они обеспечивают общее и локальное ощущение теплового комфорта в течение 8-часовой рабочей смены при минимальном напряжении механизмов терморегуляции, не вызывают отклонений в состоянии здоровья, создают предпосылки для высокого уровня работоспособности и являются предпочтительными на рабочих местах. Выполняемые работы относятся к Iб категории работ с интенсивностью энергозатрат 121-150 ккал/ч (140-174 Вт), производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

Допустимые величины показателей микроклимата устанавливаются в случаях, когда по технологическим требованиям, техническим и экономически обоснованным причинам не могут быть обеспечены оптимальные величины.

Согласно [90] температура поверхностей ограждающих конструкций (стены, потолок, пол), устройств, технологического оборудования и ограждающих его устройств составляет в холодный период года 18-25 °С, а в теплый – 19-29 °С.

Таблица 5.2 – Оптимальные и допустимые нормы температуры, влажности, скорости движения воздуха в рабочей зоне

Контролируемые показатели	Оптимальные нормы для рабочего места		Допустимые нормы для рабочего места	
	В холодный период года	В теплый период года	В холодный период года	В теплый период года
Температура, °С	21-23	22-24	19-24	20-28
Относительная влажность, %	40-60	40-60	не более 75	не более 60 (при 27 °С)
Скорость движения воздуха, м/с	не более 0,1	не более 0,1	не более 0,2	не более 0,3

В целях контроля соответствия гигиеническим требованиям необходимо обеспечить измерение показателей микроклимата и с помощью хозяйственных служб института поддерживать их нормативный уровень.

### 5.3.2 Шум на рабочем месте

Допустимый уровень шума – это уровень, который не вызывает у человека значительного беспокойства и существенных изменений показателей функционального состояния систем и анализаторов, чувствительных к шуму. Ненормативные шумы могут повлечь за собой расстройство органов слуха и снижение их чувствительности, а также ухудшения общего состояния работающего.

При работе форвакуумного и диффузионного насосов, точильно-шлифовального станка, а также вентиляции возникает производственный шум. Воздействие шума на организм человека вызывает негативные изменения, прежде всего в органах слуха, нервной и сердечно-сосудистой системах. В соответствии с СН 2.2.4/2.1.8.562-96 [92] допустимый уровень шума при работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях лабораторий с

шумным оборудованием, составляет 75 дБА. Максимальный допустимый уровень звука постоянного шума на рабочих местах не должен превышать 80 дБА. Фактический уровень шума в лаборатории составляет 60 дБА.

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть средства коллективной защиты (СКЗ) и средства индивидуальной защиты (СИЗ). В качестве СКЗ рекомендуется использовать акустические экраны, выгородки, объемные поглотители звука, виброизолирующие опоры; в качестве СИЗ – специальные наушники, вкладыши в ушную раковину, противошумные каски.

### **5.3.3 Освещенность рабочей зоны**

Рациональное освещение обеспечивает высокую производительность трудового процесса и качество работ, исключает возникновение дефектов зрения (спазм аккомодации, ложные близорукость и дальнозоркость), травматизм, составляющий (из-за ненормативной освещенности) 30-50% всех несчастных случаев на производстве.

Используются три вида освещения: естественное (от солнца), искусственное (от искусственных источников), совмещенное. При недостатке естественного света нарушаются обмен веществ и резистентность организма, поэтому используются газоразрядные источники, близкие по спектру к естественному свету.

Источники искусственного освещения: лампы накаливания, газоразрядные низкого (люминесцентные) и высокого (ДРЛ) давления. Существуют системы общего освещения (светильники распределяются равномерно по площади освещения), локализованные (для освещения оборудования и рабочих мест), местные (освещение рабочей поверхности), комбинированные.

В лаборатории применяется общая система освещения люминесцентными лампами ЛД.

Нормы освещенности определяются основными признаками зрительной работы: размер различаемого объекта (буквы, штрих рисунка и т.д.), коэффициент отражения фона, контраст между объектом и фоном. На этой основе разработаны требования к естественному и искусственному, совмещенному освещению жилых и общественных зданий [93]. Согласно им в лаборатории наноструктурных биокomпозитов норматив естественного освещения при боковом освещении – 1,5 %, он выполняется. Норматив общего искусственного освещения (по СНиП 23-05-95 [94]): 400 лк. Измерения на рабочем месте дали результат: 470 лк.

#### **5.3.4 Электромагнитное излучение**

Источником электромагнитных полей промышленной частоты являются ведущие части действующих электроустановок, в том числе ПК. Длительное воздействие электромагнитного поля на организм человека может вызвать нарушение функционального состояния нервной и сердечно-сосудистой систем. Это выражается в повышенной утомляемости, снижении качества выполнения рабочих операций, сильных болей в области сердца, изменение кровяного давления и пульса.

В соответствии с ГОСТ 12.1.002-84 [95] нормы допустимых уровней напряженности электрических полей зависят от времени пребывания человека в контролируемой зоны. Время допустимого пребывания в рабочей зоне в часах составляет:  $T = 50/E - 2$ , где  $E$  – напряженность электрического поля. Работа в условиях облучения электрическим полем с напряженностью 20 – 25 кВ/м продолжается не более 10 минут. При напряженности не выше 5 кВ/м присутствие людей в рабочей зоне разрешается в течение 8 часов.

В соответствии с [95] установлена предельно допустимая напряженность электрического поля  $E_{пд}$  в диапазоне 0,06–300 МГц и предельно допустимая энергетическая нагрузка за рабочий день ( $\Sigma, (В/м)^2 \cdot ч$ ).

В таблице 5.3 приведены предельно допустимые напряженность электрического поля и энергетическая нагрузка при данных частотах.

Таблица 5.3 – Предельно допустимая напряженность электрического поля и предельно допустимая энергетическая нагрузка за рабочий день в диапазон частот 0,06–300 МГц

Частота, МГц	Епд, В/м	Э, (В/м) <sup>2</sup> ·ч
0,06 – 3,0	500	20000
3,0 – 30	300	7000
30 – 300	80	800

Предельно допустимая напряженность магнитного поля в диапазоне частот 0,06 – 3 МГц в соответствии [96] должна составлять  $H_{пд} = 50$  А/м, предельно допустимая энергетическая нагрузка за рабочий день  $200$  А/м<sup>2</sup>.

К основным методам защиты от электромагнитных излучений относятся:

- а) рациональное размещение излучающих и облучаемых объектов, исключающее или ослабляющее воздействие излучения на персонал;
- б) ограничение места и времени нахождения работающих в электромагнитном поле;
- в) защита расстоянием, т. е. удаление рабочего места от источника электромагнитных излучений. Например, экран монитора ПК должен находиться от глаз пользователя на оптимальном расстоянии 60÷70 см, но не ближе 50 см;
- г) уменьшение мощности источника излучений;
- д) использование поглощающих или отражающих экранов;
- е) применение средств индивидуальной защиты.

#### **5.4 Организационные мероприятия по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов**

Для обеспечения безопасности перед началом работы необходимо правильно надеть спецодежду, подготовить для работы необходимый

инструмент и приспособления, подготовить рабочий стол. Перед работой обязательно проверить отсутствие внешних повреждений электрооборудования, наличие и исправность контрольных, измерительных и сигнальных приборов, компьютера, тумблеров, переключателей и т.п. Также необходимо проверить наличие и исправность заземления установки, состояние и крепление соединительных шлангов. Если выявлена какая-либо неисправность, проводить ремонт самостоятельно запрещается, необходимо доложить руководителю лаборатории. Наладка прибора и его ремонт осуществляется только специалистами. При работе с точильно-шлифовальным станком обязательно надеть плотные хлопчатобумажные перчатки, чтобы избежать порезов.

В конструкции магнетронной распылительной системы, использованной при проведении исследований в рамках дипломной работы, предусмотрены и применены защитные конструктивные элементы – заземлённый защитный экран, подключение электропитания через ВЧ-разъём, которые исключают случайный контакт обслуживающего персонала с находящимся под потенциалом относительно земли внутренним ВЧ-электродом. Какой-либо доступ к данному электроду возможен только после отсоединения кабеля ВЧ-разъёма. Контакт с токоведущими частями магнетронно-распылительной системы, находящимися под потенциалом относительно земли, возможен лишь изнутри вакуумной камеры, поэтому полная защита по электробезопасности при работе с данным устройством должна быть обеспечена в самом специальном технологическом оборудовании, где предполагается эксплуатировать данное устройство.

Перед проведением работ на установке магнетронного напыления необходимо проверить целостность газовых баллонов, прочность их крепления, отсутствие утечки газа. Вентиль и резьба должны быть исправны. Манометры редуктора должны быть проверены и исправны. Редуктор должен соответствовать газу в баллоне.

Запрещается приступать к работе, если выявлены неисправности любого используемого оборудования, если истек срок очередного освидетельствования баллона, истек срок проверки манометра, если персонал не прошел в установленном порядке обучение и проверку знаний безопасности труда.

При выполнении работ по управлению в помещении должно находиться не менее 2-х лиц. На установке напыления выполняются только те работы, которые предусмотрены технологической картой. Во время работы во избежание термоожогов рабочую камеру необходимо открывать по достижении температуры подколпачного устройства не выше 60 °С, а загрузку и выгрузку образцов производить в хлопчатобумажных перчатках. По окончании работы выключить установку согласно инструкции по эксплуатации и убедиться, что закрыты все вентили и клапаны газовых баллонов.

Этиловый спирт и бензин для удаления загрязнений на поверхности образцов после механической обработки, хранить в закрытых тарах с надписями "Спирт" и "Бензин" соответственно.

По завершению работ необходимо отключить установки, насосы от электросети, убрать рабочее место, выключить компьютеры. Сообщить мастеру о замеченных отклонениях в работе оборудования.

## **5.5 Экологическая безопасность**

Работа с кальцийфосфатными мишени и образцами из сплавов титана в лаборатории сопряжена с образованием и выделением газообразных, жидких и твердых отходов, влияющих на атмосферу, гидросферу и литосферу.

К газообразным отходам, загрязняющие атмосферу помещения, относятся естественные выделения – углекислый газ, пары воды, летучие органические соединения ЛОС (альдегиды, кетоны), пары спирта и бензина, с помощью которых происходит отмывка титановых образцов после

шлифования и полировки, а также бытовая пыль. Перед выбросом воздух помещений подвергается обязательной очистке в фильтровентиляционных системах, что предотвращает атмосферу от загрязнения.

К жидким отходам относятся отходы, образующиеся в процессе отмывки образцов в органических и неорганических растворителях (спирт, бензин), в процессе влажной уборки помещения лаборатории, при использовании водопроводом. Данные отходы сбрасываются в городскую канализацию и далее поступают в системы централизованной очистки на городских очистных сооружениях.

При обращении с твердыми отходами такими, как отходы бумаги (в том числе фильтровальной для сушки образцов); отработанные специальные ткани для протирки использованной посуды и пробирок; пустой пластиковой тары из-под бензина и пластиковых пакетов, в которых хранились исходные порошки для изготовления мишеней; отработанные люминесцентные лампы; офисная техника, комплектующие и запчасти, утратившие в результате износа потребительские свойства: бытовой мусор после предварительной сортировки необходимо сложить в специальные контейнеры для бытового мусора (затем специализированные службы вывозят мусор на городскую свалку); утратившее потребительские свойства офисное оборудование передать специальным службам (предприятиям) для сортировки, вторичного использования или складирования на городских мусорных полигонах [97]. Отработанные люминесцентные лампы утилизируются в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 03.09.2010 №681 (с изменениями от 1.10.2013) [98]. Люминесцентные лампы, применяемые для искусственного освещения, являются ртутьсодержащими и относятся к 1 классу опасности. Ртуть люминесцентных ламп способна к активной воздушной и водной миграции. Интоксикация возможна только в случае разгерметизации колбы, поэтому основным требованием экологической безопасности является сохранность целостности отработанных ртутьсодержащих ламп. Отработанные газоразрядные лампы помещают в защитную упаковку,



предотвращающую повреждение стеклянной колбы, и передают специализированной организации для обезвреживания и переработки. В случае боя ртутьсодержащих ламп осколки собирают щеткой или скребком в герметичный металлический контейнер с плотно закрывающейся крышкой, заполненный раствором марганцевокислого калия. Поверхности, загрязненные боем лампы, необходимо обработать раствором марганцевокислого калия и смыть водой. Контейнер и его внутренняя поверхность должны быть изготовлены из неадсорбирующего ртуть материала (винипласта).

К сфере защиты окружающей среды и рационального использования природных ресурсов относится и экономия ресурсов, в частности, энергетических. Реальным вкладом здесь может стать экономия электрической и тепловой энергии на территории предприятия. Во-первых, это улучшает экономические показатели деятельности предприятия (уменьшение расходов на электротепловую энергию). Во-вторых, экономия энергии означает уменьшение газа, мазута, угля, сжигаемого в топках котлов ТЭС и электроустановок (котельных) промпредприятий города Томска и области и одновременное уменьшение выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Несмотря на кажущуюся малость вклада в энергосбережение и в защиту атмосферного воздуха от загрязнения массовое движение в этом направлении, в том числе, в быту, принесет значимый эффект.

## **5.6 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

Чрезвычайная ситуация (ЧС) – обстановка на определенной территории или акватории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью

людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей [99].

Возможные ЧС, которые могут возникнуть при производстве кальцийфосфатных мишеней и последующем магнетронном распылении на титановые подложки: землетрясение, пожар, отключение света, удар током, террористические действия, диверсия. Основными, наиболее вероятными ЧС, являются возникновение пожара и электропоражение.

Причинами пожара могут быть: перегрузка проводов, короткое замыкание, большие переходные сопротивления в электрических цепях, электрическая дуга, искрение и неисправности оборудования.

Согласно [100], пожарная профилактика обеспечивается системой предотвращения пожара, системой противопожарной защиты, организационно-техническими мероприятиями. К мерам предотвращения пожара относятся применение средств защитного отключения возможных источников загорания (защитного зануления), применение искробезопасного оборудования, применение устройства молниезащиты здания, выполнение правил (инструкций) по пожарной безопасности.

К мерам противопожарной защиты относятся: применение пожарных извещателей; средств коллективной и индивидуальной защиты от факторов пожара; системы автоматической пожарной сигнализации; порошковых или углекислотных огнетушителей, два ящика с песком 0,5 м<sup>3</sup>.

В качестве организационно-технических мероприятий выполняют инструктаж работающих по пожарной безопасности, разработку схемы действий администрации и работающих в случае пожара и организацию эвакуации людей.

Порядок действия в результате возникновения пожара и меры по ликвидации последствий: при обнаружении загорания рабочему немедленно необходимо сообщить по телефону 01 в пожарную охрану, сообщить руководителю, приступить к эвакуации людей и материальных ценностей. Тушение пожара организуется первичными средствами с момента

обнаружения пожара. Пострадавшим при пожаре необходимо обеспечить скорую медицинскую помощь.

Современная система электробезопасности обеспечивает защиту от поражения в двух наиболее вероятных и опасных случаях: при прямом прикосновении к токоведущим частям электрооборудования и при косвенном прикосновении.

Под косвенным прикосновением понимается прикосновение человека к открытым проводящим частям оборудования, на которых в нормальном режиме (исправном состоянии) электроустановки отсутствует электрический потенциал, но при каких-либо неисправностях, вызвавших нарушение изоляции или ее пробой на корпус, на этих частях возможно появление опасного для жизни человека потенциала.

Для защиты от прямого прикосновения к токоведущим частям, согласно [100] п.412. служат изоляция токоведущих частей, применение ограждений и оболочек, установка барьеров, размещение вне зоны досягаемости, устройства защитного отключения (УЗО).

Для защиты от косвенного прикосновения применяются: защитное заземление и защитное зануление [101].

Порядок действия в результате электропоражения и меры по ликвидации последствий: пострадавший должен быть освобожден от действия электрического тока, а затем должна быть обеспечена скорая медицинская помощь. Если при этом отключить напряжение быстро невозможно, освобождение от электричества пострадавшего необходимо производить, изолировав себя диэлектрическими перчатками или галошами. При необходимости перерезать провода (каждый в отдельности) инструментом с изолированными ручками. Если есть необходимость (при потере сознания, остановке сердца и т.п.) оказания первой помощи, то до прибытия медработника необходимо начать делать наружный массаж сердца, искусственное дыхание.

## **Выводы по разделу**

В данной главе рассмотрены правила безопасной работы труда при выполнении основных этапов производства кальцийфосфатных мишеней, нанесения покрытий с помощью магнетронной установки, а также их последующих исследований. Рассмотрены условия работы с установками, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы.

Была определена и по возможности оценена социальная направленность магистерской диссертации, проанализированы объекты исследования на предмет выявления основных техносферных опасностей и вредностей, оценена степень воздействия их на человека, общество и природную среду, предложены методы минимизации этих воздействий и защиты от них, обеспечивающих снижение вредных воздействий и безопасность в чрезвычайных ситуациях.

## Заключение

Изготовлены кальцийфосфатные мишени из порошков чистого, Zn- и Cu-замещенных ГА с разной удельной площадью поверхности толщиной 3,0-4,5 мм и диаметром 110 мм. Исследованы особенности элементного и фазового составов мишеней, определен оптимальный режим спекания мишени с высокими значениями микротвердости и плотности, достаточными для её фиксации на катоде и реализации процесса ВЧ-магнетронного распыления. С использованием полученных мишеней проведено осаждение биопокровов, исследованы их структура и свойства. На основании выполненной работы и анализа полученных результатов сформулированы следующие выводы.

1. Показано, что использование порошка ГА с удельной поверхностью ( $0,5-2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) приводит к необходимости увеличения температуры спекания по сравнению с режимом, достаточным для спекания порошка с большой удельной поверхностью ( $40-60 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а также к дополнительной интенсификации процессов уплотнения материала за счет перехода от воздушной атмосферы к вакуумной среде.

2. Показано, что мишень, спеченная из порошка с большой удельной поверхностью ( $40-60 \text{ м}^2/\text{г}$ ), имеет более плотную упаковку частиц и меньшее количество пор, чем мишень, спеченная из порошка с небольшой удельной площадью поверхности ( $0,5-2 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

3. Выявлено, что порошки с удельной поверхностью в диапазоне  $40-60 \text{ м}^2/\text{г}$  являются предпочтительными для изготовления мишеней с удовлетворительными физико-механическими свойствами, пригодными для реализации метода ВЧ-магнетронного распыления для получения кальцийфосфатных покрытий на подложках из титановых сплавов.

4. Обнаружено, что покрытия, полученные ВЧ-магнетронным распылением мишеней, спеченных из чистого ГА, Zn- и Cu-замещенных ГА с удельной поверхностью  $40-60 \text{ м}^2/\text{г}$  в воздушной атмосфере при температуре  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  на сплавах Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb, имеют одинаковую структуру

аморфного типа. Отжиг на воздухе в печи со ступенчатым повышением температуры позволил перевести кальцийфосфатные покрытия в кристаллическое состояние, близкое к строению ГА.

5. Разработан режим получения кальцийфосфатных мишеней из порошков ГА, Zn-ГА и Cu-ГА с заданными значениями элементного и фазового состава и необходимыми физико-механическими свойствами для получения однородной, плоскопараллельной поверхности без видимых пор и дефектов, пригодными для напыления биопокрытий методом ВЧ-магнетронного распыления. Рекомендовано проводить спекание мишеней из порошков ГА с удельной поверхностью (40-60 м<sup>2</sup>/г) в воздушной атмосфере при максимальной температуре 1000 °С.

Автор выражают глубокую благодарность научному руководителю Шаркееву Ю.П., консультантам Просолову К.А. и Белявской О.А. за каждодневное обсуждение результатов, ценные комментарии и новые идеи. Выражаю благодарность сотрудникам лаборатории физики наноструктурных биокomпозитов ИФПМ СО РАН: Ластовке В.В. за помощь по напылению кальцийфосфатных мишеней, Химич М.А. за консультации по РФА исследований, Чебодаевой В.В. за проведение элементного анализа мишеней, Толмачеву А.И. за прессование и подготовку мишеней, Уваркину П.В. за проведение измерений микротвердости, Глухову И.А. за снятие ПЭМ-изображений покрытий, сотрудникам лаборатории физической химии ультрадисперсных материалов ЛФХВМ за проведение исследований удельной поверхности порошков и специалисту ИХТТМ д.х.н. М.В. Чайкиной за подготовку катионозамещенных гидроксиапатитов с сопроводительной информацией по результатам исследований.

## Список научных публикаций

1. Prosolov K.A., Belyavskaya O.A, Bolat-ool A.A., Khlusov I.A, Nikolaeva O.O., Prosolov A.B., Mitrichenko D.V., Komkov A.R., Sharkeev Yu.P. Antibacterial potential of Zn- and Cu- substituted hydroxyapatite-based coatings deposited by RF-magnetron sputtering // Journal of Physics: Conference Series – № 1393(1). – 2019. – P. 012118 (1-8).
2. Bolat-ool A. A., Prosolov K. A., Khimich M. A., Chebodaeva V. V., Uvarkin P. V., Tolmachev A. I., Belyavskaya O. A., Sharkeev Y. P. Calcium phosphate targets for RF magnetron sputtering of biocoatings // AIP Conference Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures 2019 – № 2167(1). – 2019. – P. 020036 (1-4).
3. Способ получения кальцийфосфатного покрытия на образце: патент России № 2715055. 2020. Бюл. № 6 / Просолов К.А., Шаркеев Ю.П., Ластовка В.В., Болат-оол А.А., Уваркин П.В., Химич М.А., Белявская О.А.
4. Болат-оол А.А., Химич М.А., Просолов К.А., Уваркин П.В., Белявская О.А., Шаркеев Ю.П. Микротвердость и фазовый состав мишеней из катионзамещенных гидроксиапатитов для ВЧ-магнетронного распыления // Пленки и покрытия-2019: Труды 14-й Международной конференции. 14 мая-16 мая 2019. / Под ред. д-ра техн. наук В.Г. Кузнецова. – СПб: Изд-во Политех. ун-та. – 2019. – С. 283-287.
5. Болат-оол А.А., Просолов К.А., Химич М.А. Оптимизация требований к порошкам цинкзамещенного гидроксиапатита с целью обеспечения фазового состава мишеней для ВЧ магнетронного распыления // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 7 томах. Том 1. Физика / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск. Изд-во Томского политехнического университета. – 2019. – С. 67-69.



## Список использованных литературных источников

1. Domashevskaya E. P., Al-Zubadi A. A., Goloshchapov D. L., Rumyantseva N. A., Seredin P. V. Structure and composition of metal-substituted calcium-deficient hydroxyapatite // Journal of Surface Investigation: X-ray, synchrotron and neutron techniques. – 2014. – № 8(6). – P. 1128-1136.
2. Хлусов И.А., Карлов А.В., Поженько Н.С., Чайкина М.В. Регуляция поведения клеток фосфатами кальция, синтезированными механохимическим методом // Физическая мезомеханика. – 2004. – № 7(2). – С. 103-106.
3. Song J., Liu Y., Zhang Y., Jiao L. Mechanical properties of hydroxyapatite ceramics sintered from powders with different morphologies // Materials Science and Engineering: A. – 2011. – № 528. – P. 5421-5427.
4. Luthringer B.J.C., Feyerabend F., Willumeit-Römer R. Magnesium-based implants: a mini-review // Magnesium Research. – 2014. – № 27(4). – P. 142–154.
5. ГОСТ 31620-2012 Материалы хирургические шовные. Общие технические требования. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2013. – 37 с.
6. ГОСТ 2789-73 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. – М.: Стандартинформ, 2018. – 16 с.
7. ГОСТ Р 15.013-94 Система разработки и постановки продукции на производство. Медицинские изделия. – М.: Стандартинформ, 2010. – 51 с.
8. Dee K. C., Puleo D. A., Bizios, R. An introduction to tissue-biomaterial interactions / Hoboken, NJ: Wiley and Sons. – 2002.
9. Park J. B., Kim Y. K. Metallic biomaterials. In J. D. Bronzino (Ed.). The biomedical engineering handbook. Volume I /FL, USA: Boca Raton: CRC Press. – 2000. – P. IV-1–IV-8.
10. Gall K., Tyber J., Wilkesanders G., Robertson S. W., Ritchie R. O., Maier H. J. Effect of microstructure on the fatigue of hot rolled and cold drawn NiTi shape

- memory alloys // Materials Science and Engineering A. – 2008. – № 486 – P. 389-403.
11. Robertson S. W., Ritchie R. O. A fracture-mechanics-based approach to fracture control in biomedical devices manufactured from superelastic Nitinol tube // Journal of Biomedical and Materials Research: Part B. –2008. – № 84. – P. 26-33.
  12. Frosch K. H., Sturmer K. M. Metallic biomaterials in skeletal repair // European Journal of Trauma. – 2006. – № 32. – P. 149-159.
  13. Buhagiar J., Spiteri A., Sacco M., Sinagra E., Dong H. Augmentation of crevice corrosion resistance of medical grade 316LVM stainless steel by plasma carburising // Corrosion Science. – 2012. – № 59. – P. 169-178.
  14. Adawy A., Abdel-Fattah W. I. An efficient biomimetic coating methodology for a prosthetic alloy // Materials Science and Engineering: Part C. – 2013. – № 33. – P. 1813-1818.
  15. Bahraminasab M., Sahari B. B., Edwards K.L. , Farahmand F., Arumugam M., Hong T. S. Aseptic loosening of femoral components: A review of current and future trends in materials used // Materials and Design. – 2012. – № 42. – P. 459 – 470.
  16. Silva-Bermudez P., Rodil S. E. An overview of protein adsorption on metal oxide coatings for biomedical implants // Surface and Coatings Technology. – 2013. – № 233. – P. 147-158.
  17. Cui C. Biocompatibility and fabrication of *in situ* bioceramic coating/titanium alloy biocomposites // Metals for Biomedical Devices. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. – 2010. – P. 202-232.
  18. Nouri A., Wen C. Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials // Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials. – 2015. – P. 3-60.
  19. Fellah M., Assala O., Labaiz M., Dekhil L., Iost A. Friction and Wear Behavior of Ti-6Al-7Nb Biomaterial Alloy // Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology. – 2013. – № 4. – P. 374-384.

20. Fityan A., El-Hadad S., Khalifa W. Microstructure and Mechanical Properties of Heat Treated Ti-6Al-7Nb alloy // Processing, Properties, and Design of Advanced Ceramics and Composites II: Ceramic Transactions. – 2018. – № 261. – P. 169-177.
21. Fellah M., Labaiz M., Assala O., Dekhil L., Iost A. Friction and Wear Behavior of Ti-6Al-7Nb Biomaterial Alloy // Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology – 2013. – № 4(4). – P.374-384.
22. Fellah M., Aissani L., Abdul Samad M., Montagne A. Effect of replacing vanadium by niobium and iron on the tribological behavior of HIPed titanium alloys // Acta Metallurgica Sinica (Engl. Lett.). – 2017. – № 30 (11). – P. 1089-1099.
23. Fellah M., Assala O., Labaiz M. Comparative study on tribological behavior of Ti-6Al-7Nb and SS AISI 316L alloys, for Total hip prosthesis // TMS 2014 Supplemental proceeding. – 2014. – № 32. – P. 237- 246.
24. Wu G., Ibrahim J. M., Chu P. K. Surface design of biodegradable magnesium alloys-a review // Surface and Coatings Technology. – 2013. – № 233. – P. 2-12.
25. Yang J., Cui F. Z., Lee I. S., Wang X. Plasma surface modification of magnesium alloy for biomedical application // Surface and Coatings Technology. – 2010. – № 205. - P. S182-S187.
26. Goldenberg Y., Tee J. W., Salinas-La Rosa C. M., Murphy M. Spinal metallosis: a systematic review // European Spinal Journal. – 2016. – № 25(5). – P. 1467-1473.
27. Prosolov K. A., Khimich M. A., Chebodaeva V. V., Uvarkin P. V., Tolmachev A. I., Belyavskaya O. A., Sharkeev Y. P. Calcium phosphate targets for RF magnetron sputtering of biocoatings // AIP Conference Proceedings. – 2019. – № 2167(1). – P. 020036(1)-020036(4).
28. Vladescu A., Surmenev R., Surmeneva M., Braic M., Ivanova A., Grubova I., Cotrut C.M. Radio frequency magnetron sputter deposition as a tool for surface

- modification of medical implants // Modern Technologies for Creating the Thin-Film Systems and Coatings. – 2017. – Chapter 12. – P. 213-248.
29. K.A. Prosolov, K.S. Popova, O.A. Belyavskaya, J.V. Rau, K.A. Gross, A. Ubelis, Yu.P. Sharkeev. RF magnetron-sputtered coatings deposited from biphasic calcium phosphate targets for biomedical implant applications. Bioactive Materials. – 2017. – V.2. – P. 170-176.
30. Šupová, M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review // Ceramics International. – 2015. – V.41(8). – P. 9203–9231.
31. Santos S.N., Bernardes E.S., Santos-Oliveira R. Nanoradiopharmaceuticals in current molecular medicine // Fundamentals of Nanoparticles. – 2018. – Chapter 18. – P. 553-569.
32. Geng Z., Cui Z., Li Z., Zhu S., Liang Y., Liu Y., Li X., He X., Yu X., Wang R. Strontium incorporation to optimize the antibacterial and biological characteristics of silver-substituted hydroxyapatite coating // Materials Science and Engineering: C. – 2016. – V. 58(1). – P. 467–477.
33. Graziani G., Boi M., Bianchi M. A Review on Ionic Substitutions in Hydroxyapatite Thin Films: Towards Complete Biomimetism // Coatings. – 2018. – № 8(8). – P. 269(1-16).
34. Huang Y., Zhang X., Zhao R., Mao H., Yan Y., Pang X. Antibacterial efficacy, corrosion resistance, and cytotoxicity studies of copper-substituted carbonated hydroxyapatite coating on titanium substrate // Journal of Materials Science. – 2015. – № 50. – P. 1688–1700.
35. Karlov A. V., Khlusov I. A., Pozhen'ko N. S., Chaikina M. V. In vitro regulation of cell behavior by calcium phosphates synthesized by the mechanochemical method // Bulletin of Experimental Biology and Medicine. – 2004. – № 138(3). – P. 316–320.
36. Sadat-Shojai M., Khorasani M.-T., Dinpanah-Khoshdargi E., Jamshidi A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite in diverse structures // Acta Biomaterialia. – 2013. – № 9(8). – P. 7591-7621.

37. Surmenev R.A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – № 206(8) – P. 2035-2056.
38. Bulina N.V., Chaikina M.V., Prosanov I.Y., Komarova E.G., Sedelnikova M.B., Sharkeev Y.P., Sheikin V.V. Lanthanum–silicate–substituted apatite synthesized by fast mechanochemical method: Characterization of powders and biocoatings produced by micro–arc oxidation // *Materials Science and Engineering: C* – 2018. – № 92. – P. 435-446.
39. Asri R. I. M., Harun W. S. W., Hassan M. A., Ghan, S. A. C., Buyong, Z. A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol–gel and electrochemical depositions on biocompatible metals // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2016. – № 57. – P. 95–108.
40. Hung K.-Y., Lai H.-C., Feng H.-P. Characteristics of RF-Sputtered Thin Films of Calcium Phosphate on Titanium Dental Implants // *Coatings*. – 2017. – № 7(8). – P. 126(1-10).
41. Sun L., Berndt C.C., Gross K.A., Kucuk A. Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings: A Review // *Journal of Biomedical Materials Research: Part B*. – 2001. – V. 58(5). – P. 570-592.
42. Yin Z.J., Tao S.Y., Zhou X.M., Ding C.X. Particle in-flight behavior and its influence on the microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – № 28(6). – P. 1143-1148.
43. Yang G.-J., Suo X.-K., Li G.-R. Introduction to Advanced Micro-Nano Coating Materials and Thermal Spray // *Advanced Nanomaterials and Coatings by Thermal Spray*. – 2019. – Chapter 1. – P. 1–11.
44. Tsui Y. C., Doyle C., Clyne T. W. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates. Part 1: Mechanical properties and residual stress levels // *Biomaterials*. – 1998. – № 19(22). – P. 2015–2029.

45. Darimont G.L., Gilbert B., Cloots R. Nondestructive evaluation of crystallinity and chemical composition by Raman spectroscopy in hydroxyapatite-coated implants // J. Materials Letters. – 2003. – № 58(58). – P. 71–83.
46. Filiaggi M. J., Coombs N. A., Pilliar, R. M. Characterization of the interface in the plasma-sprayed HA coating/Ti-6Al-4V implant system // Journal of Biomedical Materials Research. – 1991. – № 25(10). – P. 1211–1229.
47. Li G., Cao H., Zhang W., Ding X., Yang G., Qiao Y., Jiang X. Enhanced Osseointegration of Hierarchical Micro/Nanotopographic Titanium Fabricated by Microarc Oxidation and Electrochemical Treatment // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2016. – № 8(6). – P. 3840–3852.
48. Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. J. Plasma electrolysis for surface engineering // Surface and Coatings Technology. – 1999. – № 122(2-3). – P. 73–93.
49. Zhou T., Liu J., Zhang X., Shen B., Yang J., Hu W., Liu L. The antibacterial W-containing microarc oxidation coating on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V // Surface and Coatings Technology. – 2019. – № 374. – P.242-252.
50. Суминов И.В. Микродуговое оксидирование (Теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов. – М.: ЭКОМЕТ. – 2005.
51. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточные процессы в растворах электролитов / Новосибирск.: Изд. СО РАН. – 2005. — 255 с.
52. Legostaeva E. V., Sharkeev Y. P., Epple M., Prymak O. Structure and Properties of Microarc Calcium Phosphate Coatings on the Surface of Titanium and Zirconium Alloys // Russian Physics Journal. – 2014. – № 56(10). – P. 1130–1136.
53. Choi A.H., Ben-Nissan B. Sol-gel production of bioactive nanocoatings for medical applications. Part II: current research and development // Nanomedicine (Lond). – 2007. – № 2(1). – P. 51-61.
54. Davis J. T.; Rideal E. K. In Interfacial Phenomena / Academic Press: New York. – 1963.

55. Robertson S. F., Bandyopadhyay A., Bose S. Titania nanotube interface to increase adhesion strength of hydroxyapatite sol-gel coatings on Ti-6Al-4V // Surface and Coatings Technology. – 2019. – № 372. – P. 140-147.
56. Ballarre J., Seltzer R., Mendoza E., Orellano J.C., Mai Y.W., García C., et al. Morphologic and nanomechanical characterization of bone tissue growth around bioactive sol-gel coatings containing wollastonite particles applied on stainless steel implants // Materials Science and Engineering C. – 2011. – № 31(3). – P. 545-552.
57. Rojaee R., Fathi M., Raeissi K., Sharifnabi A. Biodegradation assessment of nanostructured fluoridated hydroxyapatite coatings on biomedical grade magnesium alloy // Ceramics International. – 2014. – № 40(9). – P. 15149-15158.
58. Vladescu A., Surmenev R., Surmeneva M., Braic M., Ivanova A., Grubova I., Cotrut C. M. Radio frequency magnetron sputter deposition as a tool for surface modification of medical implants // Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings. – 2017. – P. 213-248.
59. Кривобоков В.П. Плазменные покрытия (методы и оборудование): учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьёв. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 104 с.
60. Bramowicz M., Braic L., Azem F.A., Kulesza S., Birlik I., Vladescu A. Mechanical properties and fractal analysis of the surface texture of sputtered hydroxyapatite coatings // Applied Surface Science. – 2016. – № 379. – P. 338–346.
61. Hung K.-Y., Lai H.-C., Yang Y.-C., Feng H.-P. Characterization of Hydroxyapatite (HA) Sputtering Targets by APS Methods // Coatings. – 2017. – № 7(11). – P. 197(1-13).
62. Sophie C. Cox. Synthesis methods of hydroxyapatite. // [Электронный ресурс] – Электрон. дан. – Research Gate, 2014. – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/281089917>, свободный. – Загл. с экрана.

63. Wan T., Aoki H., Hikawa J., Lee J.H. RF-magnetron sputtering technique for producing hydroxyapatite coating film on various substrates // *Biomedical Materials and Engineering*. – 2007. – 17(5). – P. 291-297.
64. Pramanik S., Agarwal A.K., Rai K.N. Development of high strength hydroxyapatite for hard tissue replacement // *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*. – 2005. – 19(1). – P. 46-51.
65. Чайкина М.В. Механохимический синтез изоморфных разновидностей апатита в качестве материалов для биокерамики // *Физическая мезомеханика*. – 2004. – Т. 7. – №5. – С. 101-110.
66. Рентгенофазовый анализ. Методические указания. / сост. Хабас Т.А., Вакалова Т.В., Громов А.А., Кулинич Е.А – Томск, изд. ТПУ. – 2007.- с.40
67. Громилов С.А. Введение в рентгенографию поликристаллов / Учебно-методическое пособие. – Новосибирск. – 2008. – с. 50.
68. Хасанов О.Л., Струц В.К., Соколов В.М., Полисадова В.В., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы измерения микротвердости и трещиностойкости наноструктурных керамик: учебное пособие / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 101 с.
69. Ievlev V. M., Kostyuchenko A. V. The nature of the nonsingularity of inner interfaces in hydroxyapatite ceramics // *Inorganic Materials*. — 2018. — № 54(7). — P. 716-723.
70. Электронная микроскопия материалов: Учебное пособие / В.Д. Андреева, И.И. Горшков. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016 — с.139.
71. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция / М., Наука. – 2005. – 204 с.
72. Гропянов А.В., Ситов Н.Н., Жукова М.Н. Порошковые материалы: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб. – 2017. – 74 с.
73. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Влияние агрегации порошков оксидов на



- спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 1. — С. 5—8.
74. Пат. 4742030 США, МКИ С 04 В 35/48, С 01 G 25/02. Спеченный материал на основе оксида циркония и способ его получения / Masaki Takaki, Shinio Koyokazu; Toray Ind., Inc. — № 900581. — РЖ Химия. — 1989. — № 3(2).
75. Barringer E., Jubb N. et al. Processing Monosized Powders // Ultrastucture Processing of Ceramics, Glasses and Composites. — 1984. — P. 315—333.
76. Gshalaev V. S., Demirchan A. C. Hydroxyapatite: synthesis, properties, and applications / Nova Science Publishers, New York. — 2012. — p.477
77. Domashevskaya E. P., Al-Zubadi A. A., Goloshchapov D. L., Rumyantseva N. A., Seredin P. V. Structure and composition of metal-substituted calcium-deficient hydroxyapatite // Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. — 2014. — № 8(6). — P. 1128–1136.
78. Lide D. R. Handbook of Chemistry and Physics // [Электронный ресурс] — Электрон. дан. — Internet Version, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005. — Режим доступа: <http://www.hbcpnetbase.com>, свободный. — Загл. с экрана.
79. Gshalaev V. S., Demirchan A. C. Hydroxyapatite: synthesis, properties, and applications / Nova Science Publishers, New York. — 2012. — p.477.
80. Порошковая металлургия. Получение порошков, формование, спекание // [Электронный ресурс] — Электрон. дан. — Современные технологии производства, 2019. — Режим доступа: <http://www.extxe.com/14813/>
81. Tõnsuaadu K., Gross K. A., Pluduma L., Veiderma M. A review on the thermal stability of calcium apatites // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2012. — № 110(2). — P. 647-659.
82. Thornton J. A. Structure-Zone Models Of Thin Films // Modeling of Optical Thin Films. Proceedings of SPIE. — 1988. — №0821. — P. 95-103.
83. Snyders R., Bousser E., Music D., Jensen J., Hocquet S., Schneider J.M. Influence of the chemical composition on the phase constitution and the elastic properties of RF sputtered hydroxyapatite coatings // Plasma Processes and Polymers. — 2008. — № 5(2). — P. 168–174.

84. Shi J.Z., Chen C.Z., Yu H.J., Zhang S.J. The effect of process conditions on the properties of bioactive films prepared by magnetron sputtering // Vacuum. – 2008. – № 83(2). – P. 249–256.
85. Ozeki K., Goto T., Aoki H., Masuzawa T. Influence of the crystallinity of a sputtered hydroxyapatite film on its osteocompatibility // Biomedical Materials and Engineering. – 2015. – № 26(3-4). – P. 139–147.
86. Prosolov K. A., Belyavskaya O. A., Rau J. V., Prymak O., Epple M., Sharkeev Y. P. Deposition of polycrystalline zinc substituted hydroxyapatite coatings with a columnar structure by RF magnetron sputtering: role of in-situ substrate heating // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – № 1115. – P. 032077(1) - 032077(6).
87. ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 11 с.
88. ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения. – М.: Стандартинформ, 2008. – 10 с.
89. ГОСТ 12.0.003-2015 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – М.: Стандартинформ, 2016. – 10 с.
90. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений: Санитарные правила и нормы. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 2001. – 20 с.
91. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Стандартинформ, 2008. – 48 с.
92. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки.
93. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 2003. – 28 с.

94. СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция. – М.: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2003. – 85 с.
95. ГОСТ 12.1.002-84 ССБТ. Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах. – М.: Стандартинформ, 2009. – 6 с.
96. СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96. Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона. Санитарные правила и нормы. – М.: Госкомсанэпиднадзор России. – 20 с.
97. Постановление Администрации г. Томска от 11.11.2009 г. №1110 (с изменениями от 24.12.2014) "Об организации сбора, вывоза, утилизации и переработки бытовых и промышленных отходов на территории муниципального образования "Город Томск".
98. Постановление Правительства РФ от 03.09. 2010 №681 (с изменениями от 1.10.2013) "Об утверждении Правил обращения с отходами производства и потребления в части осветительных устройств, электрических ламп, ненадлежащие сбор, накопление, использование, обезвреживание, транспортирование и размещение которых может повлечь причинение вреда жизни, здоровью граждан, вреда животным, растениям и окружающей среде".
99. ГОСТ Р 22.0.02-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения основных понятий. – М.: Госстандарт России, 2000. – 12 с.
100. СП 9.13130.2009. Техника пожарная. Огнетушители. Требования к эксплуатации. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2009. – 25 с.
101. ГОСТ 12.1.019-2017. (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – М.: Стандартинформ, 2018. – 16 с.

## Приложение А

(обязательное)

### Описание мишеней, температурные режимы спекания и удельная поверхность исходных порошков

№	Мишень	Уд. пов. порошка, м <sup>2</sup> /г	Режим	Результат	Микро- твердость, МПа	Параметры решетки	$\rho_{\text{рфа}}^1$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{расч}}$ , г/см <sup>3</sup>
1Cu	Cu-ГА	0,7±0,1	1150 °С в вакууме	Целая, но выпуклая, при хранении раскололась пополам	375	$a = 0,9394$ нм, $c = 0,6902$ нм, $c/a = 0,7347$ , $V = 0,5275$ нм <sup>3</sup>	3,18	2,19±0,02
2Cu	Cu-ГА		1150 °С на воздухе	Целая, плоская, спеченная	195	$a = 0,9437$ нм, $c = 0,6894$ нм, $c/a = 0,7305$ , $V = 0,5317$ нм <sup>3</sup>	3,15	2,32±0,05
1Zn	Zn-ГА	1,5±0,1	1050 °С на воздухе	Неплотная, неспеченная. При хранении растрескалась	485	$a = 0,9435$ нм, $c = 0,6903$ нм, $c/a = 0,7317$ , $V = 0,5322$ нм <sup>3</sup>	3,16	-
2Zn	Zn-ГА		1150 °С в вакууме	Наблюдалась перепрессовка, мишень после обжига растрескалась	330	$a = 0,9394$ нм, $c = 0,6898$ нм, $c/a = 0,7342$ , $V = 0,5272$ нм <sup>3</sup>	3,19	2,39±0,03
3Zn	Zn-ГА		1100 °С на воздухе + 1150 °С в вакууме	Целая, плоская, спеченная	470	$a = 0,9385$ нм, $c = 0,6915$ нм, $c/a = 0,7368$ , $V = 0,5274$ нм <sup>3</sup>	3,19	2,31±0,05
ГА	ГА	46,8±1,2	1000 °С на воздухе	Плоская, целая, спеченная	1280	$a = 0,9417$ нм, $c = 0,6876$ нм, $c/a = 0,7302$ , $V = 0,5278$ нм <sup>3</sup>	3,16	2,64±0,12
3Cu	Cu-ГА	47,9±2,2	1000 °С на воздухе	Целая, плоская, спеченная	4760	$a = 0,9418$ нм, $c = 0,6879$ нм, $c/a = 0,7304$ , $V = 0,5284$ нм <sup>3</sup>	3,17	2,8±0,08
4Zn	Zn-ГА	56,1±1,2	1000 °С на воздухе	Целая, плоская, спеченная	1560	$a = 0,9416$ нм, $c = 0,6890$ нм, $c/a = 0,7317$ , $V = 0,5291$ нм <sup>3</sup>	3,18	2,60±0,14

<sup>1</sup>  $\rho_{\text{теор}} = 3,14$  г/см<sup>3</sup>. Gshalaev V. S., Demirchan A. C. Hydroxyapatite: synthesis, properties, and applications / Nova Science Publishers, New York. – 2012. – p.477

**Приложение Б**  
(справочное)

**Calcium phosphate targets for RF magnetron  
sputtering of biocompatible coatings**

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Болат-оол Анна Андрияновна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор, зав.лаб. ФНБ	Шаркеев Юрий Петрович	д.ф.-м.н,		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Утятина Янина Викторовна			

## Introduction

An essential problem of modern health care is the effective prevention of bacterial infections that take place during operations with implants. A possible way to reduce the risk of developing postoperative complications because of bacterial infections is to modify the surfaces of the implants with antibacterial coatings. In this case, the deposition of antibacterial biocoatings of hydroxyapatite (HA) composition with a partial replacement of  $\text{Ca}^{+2}$  by cations  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  in the hydroxyapatite structure has a significant interest. These elements are known as antibacterial, which can be useful for the prevention of peri-implantitis bacterial infection – inflammation of the tissues around the previously installed implant [1]. It is possible to adapt the properties of coatings such as biological activity and antibacterial effect when  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions replace  $\text{Ca}^{+2}$  ions in the HA lattice by manipulating the deposition parameters [2].

The formation process of a target from HA and cation-substituted HA is a difficult technical task to obtain a flat ceramic disk with a thickness of 3-4 mm and a large diameter (~110 mm). The task becomes even more complicated due to the fact that calcium phosphates (CaP) are brittle materials and the target must have sufficient physicommechanical properties to be fixed on the surface of the magnetron and not degrade during the sputtering.

Thus, this research is aimed to develop manufacturing technology of CaP targets made from pure, Zn- and Cu-substituted hydroxyapatite with the known phase and elemental composition and required physicommechanical properties for deposition of RF-magnetron biocoatings.

To achieve the goal the following tasks were suggested:

1. Manufacture targets from calcium phosphates powders with the addition of Zn and Cu. Investigate the specific surface area of the initial powders, the elemental, phase composition, and microhardness of sintered targets.
2. Do research to choose the operating mode of sintering targets with specified elemental and phase composition values and

physicomechanical properties sufficient for operation in the RF magnetron sputtering cycle;

3. Deposit calcium phosphate coatings by RF magnetron sputtering method on Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb substrates.
4. Determine the thickness, study the phase, elemental composition and structure of calcium phosphate coatings on Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb substrates.

## **B.1 Literature review**

### **B.1.1 Metals and metal alloys using in medicine**

The materials for medicine should have:

- biological compatibility – the ability of materials to act harmoniously and organically during the contact with the body without causing any undesirable effects, complications and diseases;
- bioactivity – the ability to simulate the response of a living system creating a strong bond between the implant and bone tissue;
- a set of necessary physical properties (irregular shape, roughness, lack of sufficient flexibility and corrosion resistance) according to GOST [5-7] for each medical application.

Metals account for a significant part of clinically used materials because of their biocompatibility, good mechanical properties, corrosion resistance and reasonable cost [8]. The most used medical materials are Ti-based materials, Ni-Ti alloys, Mg, Co-Cr alloys, stainless steel.

Titanium and Ti alloys are well-known as one of the best metals in the field of medicine due to its outstanding mechanical properties, high resistance towards corrosion and low density ( $4.5 \text{ gr/cm}^3$ ), which provides a high ratio of strength to weight. Titanium – a chemical element with an atomic number of 22 and an atomic

mass of 47.9. Ti has a hexagonal crystal structure. Young's modulus of Ti is equal to 105 GPa. Moreover, titanium has a high melting point (1668 °C).

One of the commonly used titanium-based biomedical alloys is Ti-6Al-4V. One of the disadvantages of Ti-6Al-4V is the release of toxic aluminum and vanadium ions into the body during corrosion of the implant. Furthermore, the load on the bones for a long time leads to resorption and possible weakening of the Ti-6Al-4V implant [19]. At the same time, the alloy has good mechanical properties and corrosion resistance, which determines its wide use in implantology.

Another alloy which is used as implants is the vanadium-free Ti-6Al-7Nb alloy. Replacing 4V with 7Nb leads to an increase of corrosion resistance, to enhanced mechanical properties and good biocompatibility [19, 20].

However, Ti and Ti alloys can't satisfy all clinical requirements. Ti has low wear resistance and flexibility. Besides, it has low shear strength, which makes it less desirable for bone screws and plates. Moreover, Ti tends to gall or capture during slider contact with itself or another metal [9]. For this reason, to improve its biological, chemical and mechanical properties, surface modification is often used.

### **B.1.2 Calcium Phosphate Biocoatings**

Nowadays, the surface modification of the implants used in dentistry and endoprosthesis replacement is not rare. The coating deposition step on the surfaces of medical devices is required for the protection of living tissues surrounding the implant, improving bioactivity and enhancing biocompatibility, preventing the possible development of allergic reactions or metallosis [26]. The accumulation of ions of metals in the living tissues can have a toxic effect even in cases of implants made of biocompatible titanium alloys. In this regard, it is necessary to form protective layers on the implant, which would have high strength and sufficient degree of adhesion to the implant's surface [27].

Bioactive coatings based on calcium phosphate (CaP) are often used to improve the implant's stability and provide osseointegration, [25]. CaP has such



important properties as osteoconductivity – the ability to form and maintain bone growth on implant's surface, biological activity and biodegradation – the ability to decompose into harmless products during implantation process into the body.

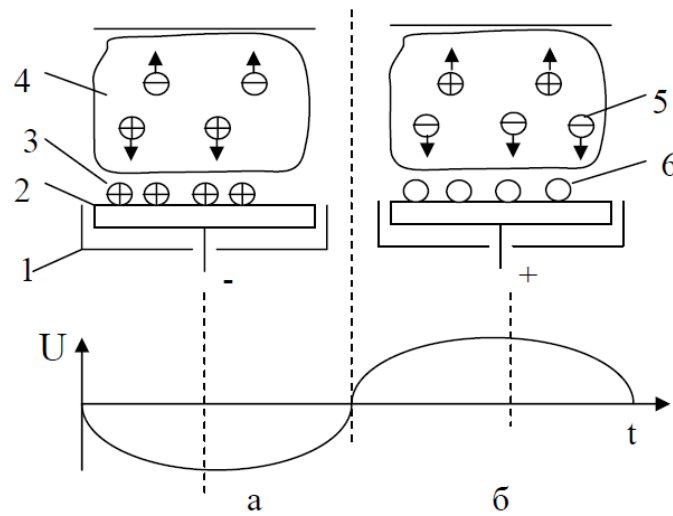
Calcium phosphate biomaterials based on calcium hydroxyapatite (HA) are widely used in implantology due to its similarity to natural bone mineral. Compared with other CaP coatings, HA has a low biological resorption rate, which allows it to use HA for obtaining coatings with long-term stability. HA is a mineral component of bone that is used for orthopedic and dental implants [27]. Furthermore, biocompatibility and osseointegration make this material suitable for targeted drug delivery during the diagnosis and treatment of bone cancer.

The production and application of HA-based CaP biocoatings with partial substitution in the structure of  $\text{Ca}^{+2}$  cations to cations of other metals, such as  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Zn}^{+2}$ , has a substantial interest because these substitutions can adapt the biological activity and antibacterial properties. Zn promotes bone formation and regeneration, supporting the osteoclasts' activity and reducing the osteoblasts' activity [30]. According to [31], Cu-substituted HAs have good barrier characteristics and provide corrosion protection for Ti substrates.

### **B.1.3 Radio-frequency magnetron sputtering**

There are many techniques to produce coatings on the substrate's surfaces, such as plasma spraying, micro-arc oxidation, sol-gel method, RF magnetron sputtering. Significant drawbacks of the first three methods are the low adhesive strength of the coating to the implant's surface and the difficulty of controlling the morphology and structure of the CaP coating. The RF magnetron sputtering, which was used in this work, is capable of controlling the properties of CaP coatings in a wide range and forming a dense coating, uniform in thickness and composition with a high-level adhesion of the coating to the substrate.

Magnetron sputtering allows depositing thin films by sputtering of a target material in a vacuum chamber in a magnetron discharge plasma. A schematic diagram of RF magnetron sputtering is shown in Figure 1 [56].



1 – shield, 2 – cathode, 3 – ions, 4 – plasma, 5 – electrons, 6 – atoms  
Figure 1 – Schematic diagram of the RF magnetron sputtering process during the negative (a) and positive (б) voltage half-cycles [59]

A system of this type is based on the formation of electric and magnetic fields perpendicular to each other in the near-cathode space. By applying a voltage between the cathode and the anode, a glow discharge is ignited, which is maintained by secondary electrons emitted from the cathode's surface by bombardment. When the voltage is applied, free electrons leave the cathode and then an electric field perpendicular to the cathode accelerates them. Further, the electrons pass the positive column of the discharge, fall on the anode and are captured by it.

The target is bombarded by positively charged high-energy ions, sputtering atoms from the target surface, which subsequently cover the substrate and form a coating. RF-magnetron sputtering uses magnets to hold electrons over a negatively charged target material. Plasma is localized above the target surface. The intersecting electric and magnetic fields create a “trap” and do not allow electrons to bombard the substrate, which provides higher deposition rates. Electrons oscillate in the trap while positive ions are formed due to ionizing collisions with atoms of the working gas. Ions will lose their energy, and most of the electron energy will be

spent on ionization in the close proximity of the cathode surface, where a high concentration of positive ions is created. These ions sputter the cathode's surface by bombarding it.

By alternating the electrical potential with RF sputtering, the surface of the target material can be “cleaned” of a charge accumulation with each cycle. By supplying a negative potential, plasma 4 begins to attract ions, bombardment by accelerated ions of a sputtered dielectric target occurs. Along with the bombardment, ions transfer their charge to the target (Figure 1.2a). In this case, the target accumulates a positive charge, and the sputtering intensity begins to decrease. In the positive half-cycle of the supply voltage, the electrons 5 are attracted to the target material giving it a negative bias. Electrons 5 neutralize the charge of ions and turn them into atoms 6 (Figure 1.2b). For magnetron sputtering systems, the most commonly used frequency is 13.56 MHz.

RF magnetron sputtering can maintain plasma in the entire chamber at the pressure from 0.1 Pa and higher. As a result, fewer collisions with ionized gas occur, which leads to a more efficient deposition of the coating material on the substrate and less pollution of the films.

Other advantages of magnetron sputtering compared to other coating methods [55]:

- high coatings homogeneity  $\leq \pm 1.2\%$  [56];
- ability to control the structure, phase and chemical composition of the coating;
- the absence of the heat influence on the substrate material.

The disadvantages of RF-magnetron sputtering include the low spraying rate and the high cost of the method.

#### **Б.1.4 Hydroxyapatite Targets Manufacture**

The most important part of the magnetron sputtering method is the source of the coating material – a target that fixed on the magnetron's working part. The

structure, density, thickness, roughness and elemental composition of the sputtering target are important parameters which the quality of the resulting coatings, the repeatability of the deposition process and the physicochemical parameters of the films depend on.

Nowadays, there are several methods of the manufacture of HA targets for magnetron sputtering [58]. The most widely used technology among them is powders technology. This procedure is based on solid ion diffusion through the powder raw materials and thus requires a relatively inefficient high-temperature treatment

(<1250 °C) to initiate the reaction. Even though the method is relatively simple, some not simple processes are involved in it:

- 1) preparation of the press-powder – moistened plasticized mass, consisting of a plasticizer (to ensure wetting, elasticity and plasticity during further processing and operation of the target) and of the initial powder with a given chemical composition. After that the press-powder is dried;
- 2) hot or cold compression at pressures up to 135 MPa;
- 3) sintering of the compressed target, which is carried out at a temperature up to 1250 °C.

The powders technology of manufacturing HA targets requires a significant amount of time and labor intensity to achieve a good result. Moreover, sometimes it is necessary to repeat the process steps to improve quality and reduce particle size. Anyway, this method is the traditional and most used method for producing solid calcium phosphate targets for magnetron spraying [58].

## **B.2 Experimental research methods**

### **B.2.1 Targets Manufacturing**

The compositions of substituted HAs were with partial substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  cations in the elementary lattice of HA crystals by  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  cations. The CaP

powders were manufactured by the mechanochemical synthesis in planetary ball mills [61]. The specific surface area of the powders was found with the «SorbtoMeter M» materials texture characteristics analyzer.

The preparation of HA press-powders was carried out by mixing the powder with polyvinyl alcohol (GOST 10779-78) – a crystalline polymer, an alkaline saponification product of polyvinyl acetate. After mixing, the press-powder was dried at 100 °C in the air sterilizer. The targets were formed via a uniaxial pressing of HA-based powders by using a uniaxial pressing scheme with the MIS-6000.4K hydraulic press and steel press-molds. The four-step pressing mode was chosen with maximum pressure on the last step 65-75 MPa.

Targets with the big specific surface area were sintered in the air atmosphere in ITM 12.1200 electric furnace. For the sintering step, the pressed powders in the desired form of targets with the small specific surface area were taken in a vacuum electric furnace. In cases where the planned shrinkage during the sintering of the targets did not provide the required target size in diameter ( $D = 110$  mm), the operation of grinding the target on the special grinding machine was used. The thickness of the targets was 3.0 – 4.5 mm.

Then the target was attached to the base of the magnetron for sputtering. An image of a sintered target fixed to the cathode is shown in figure 2.



Figure 2 – The sintered target fixed to the cathode

### **Б.2.2 Coatings' deposition by RF magnetron sputtering**

As the substrate materials titanium alloys Ti-6Al-4V (Ti) и Ti-6Al-7Nb (TiNb) were used with sizes 10x10x1 mm<sup>3</sup>. Before spraying, the samples were

grinded and polished and then cleaned from organic and inorganic pollution in an ultrasonic bath with acetone, gasoline and soapy water. As the final stage of the sample preparation, drying was carried out at room temperature.

Vacuum installation equipped with an RF magnetron source operated at 13.56 MHz was used to deposit the HA coatings on Ti and Ti-Nb samples. Vacuum installation is presented in figure 3.

Before the deposition step, the substrate surface was cleaned with ions of Ar in the vacuum with the energy of 1.5-2.9 eV, the current was 10-30 mA, and the working pressure was 0.1-0.2 Pa. Cleaning was done for 15 minutes. The coating was made using magnetron sputtering at an RF-power level of 250 W and working pressures in the vacuum chamber 0.1 Pa in an argon atmosphere for 2.5 hours. Target to substrate distance was 70 mm. The pressure 0.1 Pa was chosen based on the target to the substrate distance should be smaller than the mean free path of Ca and P in order to have a uniform layer on top of the material.



Figure 3 – Vacuum installation equipped with the source of ions, magnetron system (a) and the rotating table with a heating plate (b)

### B.2.3 Methods

The phase composition of sintered targets and HA-based coatings was studied with an X-ray diffractometer (XRD). Elemental composition was evaluated

with energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy in scanning electron microscope (SEM) for targets and transmission electron microscope (TEM) for HA-based coatings. To investigate the microstructure of the deposited films, also TEM was used. The average thickness of the deposited coatings was measured by spectroscopic ellipsometry. Targets' microhardness was measured on microhardness tester with the loading weight 100 g and the indentation duration of 12 s. Measurements were carried out in 10-15 points chosen randomly across the target's surface.

### **B.3 Calcium phosphate targets and biocoatings**

#### **B.3.1 Target's Research Results**

The specific surface area of the powder significantly alters the regimes required for the target's sintering. Using a powder with the small specific surface area leads to the necessity of an increase in the sintering temperature in comparison to the regime that is enough for the sintering powder with larger surface area and also to the additional process' intensification due to the switch from the air atmosphere to a vacuum.

The microhardness results show that using the powders with specific surface area in the range of 40-60 m<sup>2</sup>/g simplifies the process of targets sintering and provides high values of targets microhardness, which characterize strength, enough for the target's fixation on the cathode and for carrying out the process of RF magnetron sputtering.

The EDS results revealed the elemental composition of the targets. The target sintered from the powder of pure HA consists of P and Ca; Zn is detected for Zn-HA target as well as Cu of small concentration for Cu-HA target. SEM images of the targets used to study the elemental composition were made. It was found that the surface of the target sintered from powder with the large specific surface area has a denser packing of powder particles and fewer pores than the surfaces of targets

sintered from powder with the small specific surface area, which is consistent with the results of microhardness. Targets with a more porous surface have microhardness values much lower than targets with a denser surface.

Substitution of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions into HA lattice was confirmed by the XRD method: in the profiles of Zn-HA and Cu-HA targets, there is the small displacement of HA phase's peaks towards small angles with regard to the profile of pure HA target. These displacements point at the change of lattice parameters. The X-ray profiles of targets made from Zn- and Cu-substituted HA does not significantly change when compared to pure HA.

### **B.3.2 HA-based coatings' research results**

The results of the study on the spectroscopic ellipsometry show that the coating thickness for HA, Cu-HA, and Zn-HA varies in a small range. The substituted HAs shown a slightly higher deposition ratio compared to pure HA. The slight differences between substituted HA and pure HA are also confirmed by elemental composition. The substituted HAs showed increased Ca/P ratio according to EDX what tell us about changes in physicochemical properties of substituted HAs and possible changes in the melting point.

From the TEM image, it was found that all CaP coatings appear to have the same amorphous type of structure. The estimated coatings' thickness from cross-section TEM is in good correlation with obtained results collected by ellipsometry.

The XRD diffractograms also confirmed the amorphous state of the CaP coatings. To crystallize the coatings post-deposition annealing was performed. Annealing in the air in a furnace with a stepwise increase in temperature makes it possible to transfer calcium phosphate coatings to a crystalline state close to the structure of the HA. Moreover, there was no apparent significant damage to the surface of the coatings after annealing.

The lattice parameters were calculated and compared to the reference parameters for pure HA. It was revealed that the lattice parameters for HA in our



case and the ones that were found in the database were the same. However, a substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  in the HA lattice for  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  led to the growth of volume in the primitive cell from 3 to 4 % when compared to pure HA. With these results, we can conclude that the ion substitution in the HA lattice occurred.

## Conclusion

As a result, the features of the elemental and phase compositions of targets made for RF magnetron sputtering of CaP coatings manufactured from pure, Zn- and Cu-substituted hydroxyapatites are discussed. It has shown that the synthesis by the mechanochemical method of HA powders with partial ion substitution and the regimes of formation and sintering used in this thesis allows manufacturing the targets of desired phase composition, where the  $\text{Ca}^{2+}$  ions are partially substituted with  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions.

Evaluation of the initial powder's specific surface area's influence on the microhardness of the sintered target was carried out. It is concluded that the powders with specific surface area in the range of 40-60  $\text{m}^2/\text{g}$  is more desirable for the formation and sintering and result in the high-quality targets for sputtering with good mechanochemical properties that are suitable for use in the RF magnetron sputtering process.

As-deposited coatings are characterized by amorphous structure and Ca-enriched elemental composition. Annealing in the air allows crystallizing amorphous CaP coatings.

Thus, a manufacturing technology has been developed from calcium phosphate targets made from pure, Zn- and Cu-substituted hydroxyapatite powders with the specified elemental and phase composition and required physicochemical properties sufficient for deposition of biocoatings using RF magnetron sputtering technology.